

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre PEYROT

Pharmacien supérieur,

Préparateur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — NOUVELLES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA
DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DANS LES LIQUIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **22 MAI 1937** devant la Commission d'examen

MM. CABANNES..... *Président.*

CANALS, Professeur à la
Faculté de Pharmacie.. } *Examineurs.*
BOUHET..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

N^o D'ORDRE :

58

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre PEYROT

Pharmacien supérieur,
Préparateur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — NOUVELLES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA
DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DANS LES LIQUIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

22 MAI 1937

Soutenues le ~~Avril 1937~~ devant la Commission d'examen

MM. CABANNES	<i>Président.</i>
CANALS, Professeur à la	} <i>Examineurs.</i>
Faculté de Pharmacie..	
BOUHET.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

MM.

Doyen M. GODECHOT, Professeur de Chimie, Correspondant de l'Institut.

Doyen honoraire. S. DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires { E. FABRY, O. DUBOSCQ, J. CURIE, F. BEAULARD
DE LENAIZAN et E. BATAILLON.

Maîtres de Conférences honoraires { M. VOULMIER, E. DE ROUVILLE et
F. MOURGUES.

<i>Professeurs</i>	{	J. PAVILLARD	Botanique.
		J. CABANNES, correspondant de l'Institut	Physique.
		G. REBOUL	Physique.
		E. TURRIERE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures.
		E. CHATTON, correspondant de l'Institut.	Zoologie.
		L. GAY	Chimie.
		J. SOULA	Mathématiques.
		J. CARRIÈRE	Chimie.
		R. JACQUES	Mathématiques.
		J. DURAND	Chimie.
		Ch. BOUHET	Minéralogie.
M. THORAL, chargé de la Chaire	Géologie.		

Maître de Conférences. PAUL MATHIAS . Zoologie.

Secrétaire. A. BABY.

Secrétaire honoraire L. DUBOIS.



A MA GRAND-MÈRE

A MON PÈRE

A MA MÈRE



A Monsieur JEAN CABANNES

Membre correspondant de l'Institut,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

A Monsieur CANALS

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

NOUVELLES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DANS LES LIQUIDES

Par M. PEYROT

INTRODUCTION

1. **Phénomènes généraux.** — La diffusion de la lumière par les molécules d'un liquide pur est un phénomène complexe. Si on éclaire le liquide par un faisceau parallèle de lumière monochromatique (fréquence ν_0), on observe dans la lumière diffusée à 90° du faisceau primaire :

1° Une raie fondamentale de fréquence ν_0 (diffusion de Lord Rayleigh) entourée d'un spectre continu d'intensité et d'étendue variable suivant les liquides (effet Cabannes-Daure). Ce spectre dont l'intensité décroît rapidement lorsqu'on s'éloigne de la raie fondamentale peut être observé sur plusieurs dizaines d'Å, généralement plus loin du côté des grandes longueurs d'onde. Il est presque totalement dépolarisé tandis que l'état de dépolarisation de la raie fondamentale est très variable suivant les liquides étudiés. L'origine de ce spectre continu a été attribuée à différents phénomènes : rotation des molécules, chocs, fluctuations du champ moléculaire.

2° Des bandes dont la fréquence ν est différente de la fréquence ν_0 de la radiation excitatrice (spectre Raman de vibration). On sait que la différence ($\nu_0 - \nu$) coïncide avec une des

fréquences de vibration des noyaux atomiques dans la molécule.

Laissant de côté les bandes Raman, nous avons étudié, au cours de ce travail, l'ensemble de la raie fondamentale et du spectre Cabannes-Daure, ensemble que nous désignerons, pour abréger, sous le nom de diffusion Rayleigh.

Un milieu constitué par des molécules isotropes rigides, sans action les unes sur les autres, diffuserait uniquement la raie fondamentale, et la lumière observée à 90° du faisceau primaire serait complètement polarisée. Mais ce n'est là qu'un cas idéal : dans tous les liquides observés jusqu'ici, la

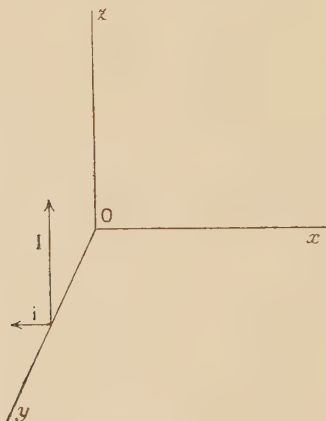


Fig. 1.

lumière Rayleigh est partiellement dépolarisée. Cette dépolarisation révèle l'anisotropie optique de la molécule. Si on éclaire un fluide en O (fig. 1) avec un faisceau parallèle de lumière naturelle, la lumière diffusée selon oy à 90° du faisceau incident peut être considérée comme résultant de la superposition de deux vibrations rectangulaires incohérentes, l'une, d'intensité maximum I perpendiculaire au plan xoy , l'autre, d'intensité minimum i parallèle aux rayons incidents. On appelle facteur de dépolarisation le rapport $\rho = i/I$.

Si le faisceau incident était constitué par de la lumière polarisée, le plan de polarisation étant parallèle à xoy , le facteur de dépolarisation prendrait une autre valeur ρ_1 . Il existe entre ρ et ρ_1 la relation géométrique simple :

$$\rho = \frac{2\rho_1}{1 + \rho_1}.$$

Une radiation diffusée (avec ou sans changement de longueur d'onde) est complètement définie par le facteur de dépolarisation ρ et la constante R de Lord Rayleigh ; R mesure l'intensité de la diffusion. Chaque cm^3 du fluide éclairé par un faisceau de lumière naturelle et monochromatique de fréquence ν_0 reçoit un éclairement énergétique E . A son tour, il se comporte comme une source de lumière dont l'intensité lumineuse (relative à une radiation ν du spectre de diffusion) a pour valeur énergétique $J = (I + i)$ à 90° du faisceau primaire. La constante de Lord Rayleigh est le rapport $R = \frac{J}{E}$. Cette définition s'applique aussi bien aux bandes Raman et au spectre Cabannes-Daure qu'à la radiation diffusée sans changement de longueur d'onde. Mais si l'on se borne au cas de la diffusion Rayleigh (ensemble de la raie diffusée sans changement de longueur d'onde et du spectre Cabannes-Daure) les rayonnements que l'on compare ont sensiblement la même longueur d'onde, et l'on peut définir plus simplement R comme le rapport entre l'intensité diffusée en bougies par cm^3 et l'éclairement en bougies par cm^2 .

2. But de ce travail. — J'ai déterminé, pour un assez grand nombre de liquides, le facteur ρ et la constante R relatifs à la diffusion Rayleigh.

Les recherches expérimentales faites jusqu'ici sur la diffusion Rayleigh dans les liquides, qui sont déjà assez anciennes, aboutissent souvent à des résultats discordants. Les premières expériences de Martin datent de 1920 et la plupart

des déterminations sont antérieures à 1928. De 1920 à 1928, on a mesuré le facteur de dépolarisation et l'intensité de la lumière diffusée par une centaine de liquides. Mais à partir de 1928, date de la découverte de l'effet Raman, la plupart des chercheurs se consacrent à l'étude de ce nouveau phénomène. Aussi les résultats concernant la diffusion Rayleigh dans les liquides sont-ils souvent incertains par suite de l'imperfection de certaines techniques qui ont été utilisées. Les valeurs obtenues pour les facteurs de dépolarisation varient parfois du simple au double (par exemple, pour l'eau, de 0,067 à 0,125). Ces écarts considérables montrent assez la difficulté d'une mesure correcte. Tantôt les liquides sont insuffisamment purifiés, tantôt des erreurs systématiques proviennent du montage adopté.

Même incertitude pour les intensités relatives dont la détermination présente les mêmes difficultés que celles du facteur de dépolarisation.

Enfin il n'existe que deux mesures absolues de l'intensité diffusée : l'une due à Raman et Rao (43), l'autre à Martin et Lehrman (34). On peut y ajouter une mesure indirecte de Cabannes et Daure (9). Les différents résultats ne s'accordent pas et ne permettent pas encore de décider si le benzène satisfait à la loi classique donnée par la formule de Vessot-King :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{R_1 T \beta}{N} \cdot (\mu^2 - 1)^2 \cdot \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho}$$

dans laquelle R est la constante de Lord Rayleigh, λ la longueur d'onde utilisée, R_1 la constante des gaz parfaits rapportée à la molécule-gramme, T la température absolue, β le coefficient de compressibilité isotherme, N le nombre d'Avogadro, μ l'indice du liquide pour la longueur d'onde λ et ρ le facteur de dépolarisation, ou bien s'il diffuse plus de lumière que n'en indique cette formule.

Le but de ce travail a été de préciser les résultats expéri-

mentaux concernant l'effet Rayleigh dans les liquides par l'étude d'une quarantaine de corps. J'ai déterminé pour chacun d'eux le facteur de dépolarisation et les intensités relatives. J'ai enfin fait une mesure de l'intensité absolue diffusée par le benzène. La première partie de ce travail est consacrée à la technique de la mesure correcte du facteur de dépolarisation dans les liquides.

La deuxième partie traite de la mesure en valeur relative de l'intensité diffusée par une méthode différente de celles utilisées jusqu'à présent.

La troisième partie comprend, enfin, une mesure absolue de l'intensité de la lumière diffusée par le benzène et la discussion de l'accord de mes résultats expérimentaux avec les valeurs que donnent les différentes formules théoriques.

Ce travail a été effectué au laboratoire de M. E. Canals, professeur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier. Je suis heureux de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il m'a témoigné et pour les encouragements que j'ai reçus de lui. Je dois aussi une grande reconnaissance à M. J. Cabannes, professeur à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu m'aider de ses précieux conseils.

La « Fondation van t'Hoff » d'Amsterdam m'a accordé une subvention au cours de ce travail, je lui adresse mes remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

FACTEUR DE DÉPOLARISATION DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LES LIQUIDES

Purification des liquides.

Les liquides doivent subir une purification spéciale lorsqu'on veut étudier la diffusion moléculaire. Plusieurs procédés de purification ont été indiqués en vue de l'examen du facteur de dépolarisation.

On peut ultra-filtrer lentement les liquides sur des membranes de collodion. Rocard (49) a constaté que le diamètre des pores du filtre ne joue qu'un rôle secondaire vis-à-vis de la vitesse de filtration, le filtre agissant probablement par adsorption des colloïdes. On élimine par cette méthode les particules ultra-microscopiques, mais on ne supprime pas la fluorescence que pourraient donner des traces d'impuretés dissoutes.

Un second procédé, que Sweitzer (52) a appliqué aux solutions salines, est celui de l'enveloppement par formation d'un précipité (hydrate d'alumine, sulfate de baryum, etc...) au sein même du liquide. On laisse déposer le précipité et l'on décante par siphonnage, avec des précautions spéciales, le liquide qui surnage. Le temps minimum de dépôt du précipité varie, selon sa nature, de deux semaines à plusieurs mois. Le précipité ne doit pas avoir d'action chimique sur le liquide étudié. Cette méthode, longue et délicate, ne supprime pas la fluorescence.

Enfin, une troisième façon de purifier les liquides est la

distillation dans le vide sans ébullition, utilisée pour la première fois par Martin (31). C'est là le procédé de choix. On emploie des récipients de forme particulière représentés figure 2 et constitués par deux parties : le tube d'observation T est soudé sur un ballon B dont la capacité est légèrement supérieure à celle de T. Ces tubes ont généralement un volume de 25 cm^3 environ ; néanmoins quand on ne possède que peu de liquide, on peut réduire ce volume jusqu'à 2 cm^3 . On nettoie les récipients avec une solution sulfurique chaude de bichromate de potassium. On rince soigneusement à

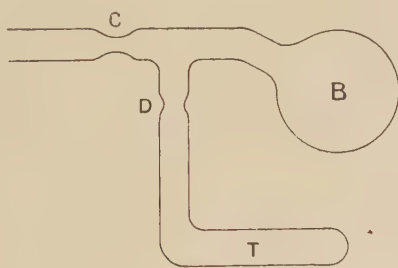


Fig 2.

l'eau distillée, puis à l'alcool, enfin à l'éther ; on sèche à l'étuve. Le liquide, chimiquement pur, est introduit dans le ballon B, on fait le vide par l'ajutage C de façon à chasser de l'appareil tous les gaz autres que la vapeur du corps à étudier. On ferme au chalumeau le tube à l'étranglement C. On plonge T dans un mélange réfrigérant d'acétone et de neige carbonique. Le ballon B peut, pour les liquides volatils, rester à la température de la salle où l'on opère. Dans le cas de liquides moins volatils, on place dans le voisinage de B un bec Bunsen recouvert d'une toile métallique. Enfin, dans le cas de liquides à points d'ébullition élevés, on recouvre d'amiant la partie comprise entre le ballon B et l'étranglement D ; on enroule autour de l'amiant une résistance

chauffante. Il est nécessaire que le liquide distille sans ébullition, pour éviter l'entraînement de particules ultra-microscopiques.

Quand les premières portions du liquide ont distillé en T, on rince le tube par agitation et on fait passer de nouveau le liquide dans le ballon B en renversant le tube. On recommence plusieurs fois cette même opération. On distille jusqu'à ce que T soit complètement rempli ; on peut, alors, si l'on veut, séparer au chalumeau le tube T ou bien conserver ensemble les deux parties du récipient pour effectuer des distillations ultérieures, dans le cas où la lumière (ou toute autre cause) aurait altéré le liquide. L'ensemble des opérations de distillation dure de deux heures à une journée suivant la volatilité du liquide.

Cette méthode de distillation dans le vide sans ébullition élimine les poussières et toute fluorescence due à des traces d'impuretés dissoutes.

Il faut proscrire l'emploi de verres facilement attaquables par les liquides qu'ils contiennent ; en particulier, les verres au plomb sont très facilement attaqués par l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'eau. Ce dernier corps attaque rapidement même les verres durs comme le pyrex, il s'ensuit souvent pour l'eau un facteur de dépolarisation erroné par défaut et une intensité diffusée trop grande par suite de formation de particules, probablement constituées par de la silice colloïdale. Il est donc nécessaire de faire la mesure aussitôt après la purification.

Les liquides que j'ai étudiés étaient des liquides chimiquement purs de Kahlbaum, Schuchardt ou Poulenc, certains ont été préparés au laboratoire de chimie organique de la Faculté de Pharmacie ⁽¹⁾.

Pour l'eau, j'ai opéré de la façon suivante : de l'eau, déjà

⁽¹⁾ Je remercie M. le professeur Mousseron qui a bien voulu m'offrir les produits de son laboratoire.

distillée, est redistillée sur une petite quantité de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, puis sur des traces de baryte; on prend soin chaque fois de ne conserver que le cœur de distillation. On distille enfin dans le vide sans ébullition en évitant d'employer comme mélange réfrigérant la neige carbonique et l'acétone et en refroidissant simplement dans la glace pour éviter que le tube casse.

Mesure nouvelle du facteur de dépolarisation.

Plusieurs auteurs ont fait des mesures de dépolarisation dans les liquides. Les premières remontent à Martin en 1920; puis on trouve les travaux de Cabannes (1922-1926-1927), Venkastevaran (1922), Martin (1922-1923-1924), Ramanathan (1923), Raman (1923), Gans (1923-1924), Ganesan (1924), Krishnan (1925-1936), Rocard (1925), Sweitzer (1927), Gans et Stuart (1933), Canals et Peyrot (1934-1935), Parthasarathy (1934), Turner (1935). Cabannes (10) a signalé les écarts souvent considérables existant entre les différents auteurs et précisé le premier les conditions d'une mesure correcte.

1. Principe de la mesure du facteur de dépolarisation. — Soient A et a les composantes incohérentes verticale et horizontale de la lumière diffusée (fig. 3). Le facteur de dépolarisation ρ est le rapport des intensités I et i de ces deux composantes :

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{a^2}{A^2}.$$

La mesure s'effectue généralement par la méthode de Cornu. La lumière diffusée latéralement traverse un prisme biréfringent dont les arêtes sont parallèles au faisceau primaire; le faisceau diffusé est ainsi dédoublé en deux faisceaux polarisés, l'un suivant oz (fig. 1), l'autre suivant ox .

A la suite du prisme biréfringent est placé un nicol mobile autour d'un axe parallèle à oy . Par rotation du nicol, on

affaiblit inégalement les intensités des deux faisceaux. Soient $BC = A_n$ (fig. 3) et $BD = a_n$ les projections de A et de a sur la section principale du nicol. Pour une certaine orientation ces deux projections sont égales (fig. 4); soit alors α l'angle que fait le plan de section principale du nicol avec le plan xoy , sa connaissance entraîne celle de la dépolarisation car :

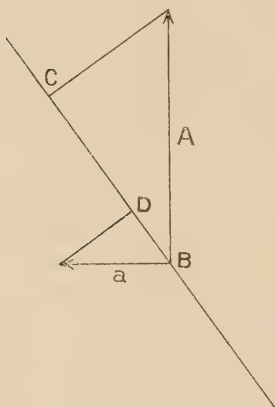
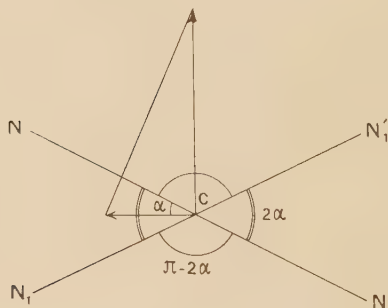


Fig. 3.

$$A_n = a_n = A \sin \alpha = a \cos \alpha$$

$$\frac{a}{A} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha$$

$$\rho = \frac{i}{1} = \frac{a^2}{A^2} = \operatorname{tg}^2 \alpha.$$



4. Fig.

La mesure de ρ est alors ramenée à une mesure photométrique et à la détermination de l'angle α . Cet angle n'est pas mesuré directement, mais on considère deux positions suc-

cessives du nicol pour lesquelles les deux images du faisceau primaire ont même brillance (fig. 4); on mesure ainsi soit l'angle $(\pi - 2\alpha)$ correspondant à l'angle NCN'_1 ou N_1CN' , soit l'angle 2α correspondant à N_1CN ou $N'CN'_1$. Il ne peut pas y avoir de confusion entre ces deux angles, car 2α est inférieur à 90° et $(\pi - 2\alpha)$ est supérieur à 90° puisque i est inférieur à I . Dans les liquides, la valeur de ρ est toujours comprise entre 0 et $6/7$.

Les différents auteurs qui ont fait des mesures de dépolarisation ont successivement utilisé le soleil et différentes sources artificielles (arc au charbon, arc à pointe de cérîte, arc au mercure en quartz).

On opère le plus souvent par observation visuelle, plus rarement par photographie. J'ai utilisé la méthode photographique avec l'arc au mercure comme source lumineuse.

Les mesures photographiques m'ont paru plus précises que les mesures visuelles ⁽¹⁾ pendant lesquelles l'œil se fatigue rapidement, tandis que les clichés fournissent des documents durables que l'on peut examiner à loisir. De plus, les bonnes mesures visuelles exigent l'emploi du soleil, qui fait souvent défaut. Avec une source artificielle et avec la plaque photographique, il suffira de choisir un temps de pose approprié à l'énergie reçue et ce temps de pose n'est jamais bien long. Enfin, l'arc au mercure et la plaque permettent facilement, avec des filtres convenables, d'opérer en lumière monochromatique.

2. Montage. — Une lampe à vapeur de mercure S en quartz (fig. 5 et fig. a) est alimentée sur le secteur par l'intermédiaire d'un rhéostat de façon que la tension aux bornes soit de 70 volts. On projette en vraie grandeur, à l'aide de la

⁽¹⁾ Les premières mesures que nous avons effectuées furent des mesures visuelles (E. CANALS et P. PEYROT. *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 741).

lentille L_1 (distance focale 30 cm., ouverture $f/3$), l'image de l'arc sur le diaphragme D. Ce diaphragme est un écran opaque dans lequel une ouverture rectangulaire parallèle à la lampe permet de limiter une bande lumineuse brillante et aussi homogène que possible. L'ensemble des trois lentilles $L_2L_3L_4$, de distances focales respectives 20, 30 et 5 cm., donne, finalement, une image de la source dans une cuve à faces parallèles M. Les deux lentilles L_2 et L_3 sont destinées à rabattre sur L_4 tous les rayons lumineux qui ont traversé L_1 .



Fig. 5.

L'image de l'arc se forme dans la cuve à faces parallèles remplie de benzine. L'image du diaphragme D est à cet endroit un petit rectangle lumineux de $10 \times 2 \text{ mm}^2$. Le tube contenant le liquide à examiner est placé dans la cuve à faces parallèles; grâce au benzène, on réduit l'effet de dioptre produit par le tube et la lumière gênante réfléchiée sur la surface du tube. En C se trouve une petite cuve à faces parallèles contenant soit une solution concentrée de nitrite de potassium, soit une solution sulfurique de sulfate de quinine qui arrêtent les radiations violettes et ultra-violettes de l'arc au mercure.

A 90° du faisceau primaire se trouvent le prisme biréfringent B, le nicol N et l'objectif photographique O.

Le prisme biréfringent est un prisme de Wollaston en quartz ; le nicol est un prisme de Glazebroock. Il est indispensable d'éviter un biréfringent de spath *achromatisé par du verre* où la biréfringence du verre peut fausser les mesures (1).

Le biréfringent et le nicol sont fixés dans des bonnettes et montés sur un même support muni de vis calantes. Le biréfringent est solidaire d'un cadran gradué en degrés et demi-degrés. Le nicol tourne par l'intermédiaire d'un bouton moleté et sa rotation est mesurée à l'aide d'un vernier au trentième.

Les précautions à prendre dans un tel montage, depuis longtemps indiquées par Cabannes (10), sont bien connues :

1° éviter toute lumière parasite et en particulier observer le faisceau primaire sur un fond parfaitement noir ;

2° régler le faisceau diffusé à 90° du faisceau primaire et placer les arêtes du biréfringent parallèlement au faisceau primaire.

Il faut, enfin, que la biréfringence des faces des cuves et des tubes soit négligeable.

Pour éviter les erreurs systématiques introduites par un fond imparfaitement noir, j'ai utilisé un faisceau primaire très étroit et l'angle de duplication du biréfringent était assez faible pour que les deux images du faisceau se dessinent sur un même fond.

Réglage. — Il faut rendre le faisceau primaire horizontal et faire la mesure à 90°. Ces deux réglages ne présentent pas de difficulté, les erreurs qui peuvent en provenir sont inférieures aux erreurs accidentelles (10).

On éloigne le biréfringent jusqu'à obtenir deux images sépa-

(1) Dans les premières mesures (42) de dépolarisation que nous avons effectuées, nous n'avions à notre disposition qu'un prisme biréfringent spath-verre : il en résultait une erreur systématique par excès ; le benzène, par exemple, donnait un facteur de dépolarisation de 0,49 au lieu de 0,42.

rées du faisceau primaire. Le nicol est placé le plus près possible du biréfringent. On limite le faisceau diffusé par une ouverture circulaire placée devant le biréfringent ; cette ouverture doit être assez petite pour que ni le wollaston, ni le nicol ne viennent ensuite diaphragmer le faisceau. L'objectif photographique O est suffisamment éloigné pour que chacun des deux faisceaux I et i issus du biréfringent le recouvre entièrement. J'ai utilisé comme objectif photographique, soit une lentille de 4 cm. de distance focale ouverte à $f/2$, soit une lentille de 8 cm. de distance focale ouverte à $f/4$. J'obtiens ainsi de petites images que j'examine à la loupe. Pour éviter les poses longues, on est en effet obligé de réduire la distance focale de l'objectif, car on ne peut pas agir sur le diamètre d'ouverture qui est déterminé par les appareils de polarisation placés en avant.

La plaque photographique est installée en P dans un châssis mobile permettant, dans son plan, des déplacements repérables ⁽¹⁾. L'appareil est muni de trois vis calantes reposant sur trois points fixes, ce qui permet de l'enlever facilement et de le remettre. On fait la mise au point en substituant au faisceau primaire une carte de visite vivement éclairée et en faisant varier le tirage de l'appareil photographique jusqu'à ce que l'image se forme nettement sur un verre dépoli placé dans le châssis.

L'ensemble de l'appareillage est placé dans une pièce obscure ; des cartons noircis, des papiers noirs et des rideaux d'étoffe noire complètent le montage et évitent toute lumière étrangère.

(1) Il est à peu près indifférent que ces déplacements se fassent dans le sens du faisceau primaire ou perpendiculairement pour l'interprétation visuelle des clichés ; au contraire, il est indispensable que le déplacement soit perpendiculaire au faisceau primaire si on dépouille les clichés au microphotomètre enregistreur.

3. **Marche d'une expérience.** — Le tube contenant le liquide à examiner, fixé sur un support à crémaillère, est correctement centré sur le faisceau primaire; on s'en assure en enlevant l'appareil photographique et en examinant le tube derrière le nicol.

Pour la mesure de ρ on opère par tâtonnement. Une détermination visuelle rapidement faite est toute indiquée pour donner approximativement les deux positions du nicol N pour lesquelles les deux images du faisceau primaire ont même brillance. On opère, alors, par poses séparées, en faisant sur la même plaque des photographies de degré en degré (ou de demi-degré en demi-degré) de part et d'autre des positions d'égalité présumées. Les images obtenues sont suffisamment petites pour que l'on puisse faire facilement 18 photographies sur la plaque $6,5 \times 9 \text{ cm}^2$.

Le temps de pose est déterminé lui aussi par tâtonnement; avec un peu d'habitude, on arrive à l'estimer approximativement à l'œil d'après l'intensité de la diffusion. Il varie dans d'assez grandes limites suivant les corps étudiés, depuis quelques secondes pour les xylènes, jusqu'à plusieurs minutes pour l'eau avec l'objectif ouvert à $f/2$. L'obturateur est simplement constitué par un carton noirci que l'on interpose sur le trajet du faisceau primaire.

L'angle α correspondant à l'égalité d'éclairement se lit par interpolation sur le cliché. On détermine deux positions consécutives d'égalité. Par différence des lectures sur le cadran gradué, on a soit l'angle 2α , soit l'angle $(\pi - 2\alpha)$. De là, on déduit ρ par la relation $\rho = \text{tg}^2 \alpha$.

La méthode d'interpolation la plus exacte *en apparence* utiliserait le microphotomètre. On tracerait alors un graphique en portant en abscisses les log des tangentes des angles lus sur le cadran gradué dans lequel tourne le nicol, et en ordonnées les différences de densité des deux images du faisceau primaire. La rencontre de la courbe avec l'axe des abscisses donne l'angle correspondant à l'égalité. Mais cette

méthode ne peut pas être employée ici parce que les deux images ne sont pas absolument homogènes, ce sont les photographies d'une caustique de lentille. Aussi le microphotomètre ne dépouillant qu'une portion restreinte des images donne-t-il des résultats différents suivant l'endroit examiné. J'ai donc employé simplement l'interpolation à vue, qui m'a donné de meilleurs résultats. L'œil reçoit une impression d'ensemble qui permet une appréciation plus exacte de l'opacité moyenne.

Ce que je mesure par la méthode actuelle c'est la dépolarisation de l'ensemble *raie fondamentale de Lord Rayleigh et spectre de Cabannes-Daure*. Les valeurs que j'obtiens ainsi sont identiques à celles que donnerait, pour la même région spectrale, un spectrographe à fente large (51).

Dans les conditions opératoires décrites ici, on peut considérer les mesures comme étant faites en lumière sensiblement monochromatique pour la raie indigo ($4358 \text{ \AA}$) de l'arc au mercure. En effet, une cuve de solution de quinine ou de nitrite de potassium absorbe sur le faisceau primaire les radiations violettes et ultra-violettes de l'arc au mercure. D'autre part, j'ai placé sur le faisceau secondaire un écran bleu (écran BG 3 de Schott de 1 mm. d'épaisseur) qui arrête les radiations jaunes et vertes et affaiblit la radiation vert chou ($4916 \text{ \AA}$).

Les variations du facteur de dépolarisation avec la longueur d'onde sont très faibles et le plus souvent de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Jusqu'à présent l'acide formique est le liquide qui a donné la dispersion de dépolarisation la plus nette, et dans ce cas, Krishnan (29) a obtenu des dépolarisations comprises entre 0,470 et 0,528 quand la longueur d'onde passe de $4358 \text{ \AA}$ à $2536 \text{ \AA}$.

Les mesures que j'ai effectuées furent faites au voisinage de 20° C. Comme, pour la dispersion, la variation du facteur de dépolarisation en fonction de la température est faible : Cabannes et Granier ont trouvé pour le benzène, au voisi-

nage de 20° C., $\frac{\Delta\rho}{\Delta t} = -0,00075$. Pour l'heptane, on tire des mesures de Martin $\frac{\Delta\rho}{\Delta t} = -0,00025$.

J'ai utilisé comme plaques photographiques, soit des « Fulgur », soit des « Superfulgur » de Guillemillot. Les plaques « Fulgur », dont la fabrication a été arrêtée, présentaient l'avantage d'être très sensibles dans la région indigo et très peu dans le vert.

4. Précision de la mesure. — Le facteur de dépolarisation est donné par l'égalité $\rho = \tan^2 \alpha$. En désignant par $\Delta\rho$ l'erreur absolue sur ρ et par $\Delta\alpha$ l'erreur absolue sur α , on a l'erreur relative :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{2 \tan \alpha \Delta\alpha}{\cos^2 \alpha \tan^2 \alpha} = \frac{2 \Delta\alpha}{\sin \alpha \cos \alpha} = \frac{4 \Delta\alpha}{\sin 2\alpha}.$$

On obtient par interpolation à l'œil une approximation sur α qui est de 15' environ pour des angles de l'ordre de 13° et de 30' pour des angles de l'ordre de 33°. L'erreur absolue $\Delta\alpha$ varie alors de 0,0044 à 0,0087. Il s'ensuit une erreur relative sur la mesure de ρ qui reste toujours sensiblement constante et égale à 4 o/o.

5. Correction de convergence. — La mesure de ρ ne serait exacte que si le faisceau primaire était constitué par des rayons parallèles. Pour avoir plus de lumière on fait converger le faisceau au voisinage du liquide étudié, ce qui équivaut partiellement à une observation oblique d'une part, et à une erreur de réglage du prisme d'autre part. Il faut donc faire subir à la valeur ρ trouvée expérimentalement une correction dite correction de convergence. Plusieurs auteurs ont fait l'étude de cette correction de convergence : Rao (45) et Gans (25) ont donné des formules théoriques. Le terme correctif a une valeur énorme qui atteint et dépasse même la valeur mesurée quand la dépolarisation est faible Caban-

nes (10) a fait à ces formules théoriques le reproche de ne pas tenir compte des dimensions finies des sources lumineuses, des pertes de lumière par réflexion sur la surface des lentilles, plus considérables pour les rayons marginaux que pour les rayons centraux, et de considérer la lentille comme parfaitement corrigée des aberrations sphériques et chromatiques. Aussi pour la correction de convergence ne reste-t-il qu'une méthode sûre, la méthode expérimentale; en faisant varier l'ouverture de la lentille, on détermine par extrapolation la valeur de ρ correspondant à une convergence nulle. Suivant l'importance de la caustique axiale de la lentille, la correction sera plus ou moins grande; elle pourra s'annuler si la lentille présente une forte aberration sphérique; l'aberration chromatique contribuera, elle aussi, à réduire le terme correctif. Rao a pu faire ainsi faire varier, au cours de ses mesures, l'ouverture du faisceau primaire de $4^{\circ}40'$ à 22° , sans observer de changement dans la dépolarisation mesurée.

Dans mon montage, la profondeur du liquide éclairé est de 1 cm. et, par suite, trop faible pour introduire des erreurs importantes, j'ai donc seulement étudié expérimentalement la correction de convergence en plaçant des diaphragmes contre la lentille L_4 de manière à diminuer l'ouverture du faisceau primaire. Voici le tableau des résultats que j'ai obtenus en m'adressant au benzène et au tétrachlorure de carbone.

Variation du facteur de dépolarisation en fonction de l'ouverture numérique du faisceau primaire.

Ouverture numérique	ρ	
	Benzène	Tétrachlorure de carbone
0,34	0,420	0,064
0,09	0,420	0,053

Pour le benzène, l'ouverture numérique variant de 0,34 à 0,09, j'ai trouvé la même valeur de la dépolarisation; la correction est donc, dans ce cas, inférieure aux erreurs d'expérience. J'ai ensuite étudié cette correction de convergence sur un corps à faible dépolarisation, le tétrachlorure de carbone ⁽¹⁾. Pour l'ouverture 0,34, j'ai obtenu $\rho = 0,064$, et pour l'ouverture 0,09, j'ai obtenu $\rho = 0,053$ ⁽²⁾. On peut admettre que la correction de convergence est égale à 0,011 en considérant l'ouverture de 0,09 suffisamment petite pour que l'erreur de convergence soit négligeable. La correction de 0,011 ne peut être mise en évidence que dans le cas où le facteur de dépolarisation est petit. Par exemple, dans le cas du tétrachlorure de carbone, l'erreur expérimentale calculée par la relation donnée au paragraphe précédent est égale à 0,002; la correction de convergence est cinq fois supérieure à l'erreur expérimentale. Au contraire, dans le cas du benzène, l'erreur expérimentale atteint 0,015, elle est donc supérieure à la correction de convergence.

C'est uniquement sur le tétrachlorure de carbone que j'ai étudié la correction de convergence; mais, Cabannes et Rousset (14), dans leurs mesures sur la dépolarisation des raies Raman dans les gaz, ont été amenés à déterminer expérimentalement la correction de convergence de leur montage. Ils ont trouvé que si les facteurs de dépolarisation sont assez faibles, la correction de convergence est pratiquement indépendante de ρ .

Aussi, ai-je pu admettre une correction de convergence constante et égale à 0,011 lorsque les facteurs de dépolarisation étaient inférieurs à celui du benzène. A partir du benzène et pour les facteurs de dépolarisation supérieurs, j'ai

(1) Cet échantillon de tétrachlorure de carbone pur m'avait été prêté par M. Rousset, à qui j'adresse mes remerciements.

(2) La valeur du facteur de dépolarisation $\rho = 0,053$ n'est pas ici corrigée de l'erreur par excès produite par les raies Raman dépolarisées.

conservé les résultats bruts, puisque, là, les corrections de convergence sont inférieures aux erreurs d'expérience.

6. Causes d'erreurs. — a) *Raies Raman.* — Les raies Raman peuvent être une cause d'erreur dans la mesure du facteur de dépolarisation. Cette influence est en général négligeable dans la plupart des cas, mais elle peut prendre de l'importance pour les corps dont la raie Rayleigh a un faible facteur de dépolarisation, mais dont le spectre de diffusion possède des raies Raman intenses et fortement dépolarisées. C'est le cas par exemple que V. A. Rao (47) signale pour le tétrachlorure de carbone où les raies Raman, intenses et dépolarisées, donnent une valeur de ρ erronée par excès. Une erreur en sens inverse pourrait se produire dans le cas de corps à grand facteur de dépolarisation diffusant des raies Raman polarisés. Prenons, par exemple, le cas d'un liquide anisotrope comme le benzène dont la raie Rayleigh est assez fortement dépolarisée et qui diffuse la raie Raman 991 cm.^{-1} dont la dépolarisation est 0,07 (13). L'intensité de cette raie est d'après Daure (20) égale à 0,5 o/o de la raie excitatrice. On voit facilement que la présence de cette raie Raman ne peut provoquer qu'une diminution très faible du facteur de dépolarisation; l'erreur relative qui en résulte est un peu supérieure à 0,5 o/o, donc inférieure à la précision de la mesure.

Quand les raies Raman peuvent avoir une influence importante, il faut les éliminer par un jeu d'écrans convenablement disposés sur le faisceau primaire et sur le faisceau secondaire.

Parmi les corps que j'ai étudiés, le facteur de dépolarisation de l'eau pouvait être faussé par l'effet Raman. L'eau présente, en effet, une forte bande Raman 3450 cm.^{-1} beaucoup moins polarisée que la raie Rayleigh. La cuve de quinine sur le faisceau primaire et le verre bleu sur le faisceau secondaire mettent à l'abri de cette erreur, car la bande

3 450 cm.⁻¹ excitée par l'indigo est suffisamment affaiblie à travers le verre bleu par rapport à la raie Rayleigh. J'ai vérifié ce fait en faisant le spectre de diffusion de l'eau dans les mêmes conditions opératoires : arc à mercure, cuve de quinine sur le faisceau primaire et verre bleu sur le faisceau secondaire. On obtenait ainsi la raie indigo surexposée sans qu'apparaisse la bande Raman.

Pour tous les autres liquides dont j'ai mesuré la dépolarisation, l'action perturbatrice des raies Raman était inférieure aux erreurs de mesure.

b) *Poussières*. — Les poussières interviennent dans la diffusion moléculaire d'une manière variable avec leurs dimensions. Si le liquide renferme en suspension des particules très fines, dont le diamètre est de l'ordre de grandeur des radiations lumineuses, par exemple des particules colloïdales, elles vont diffuser une lumière polarisée. Par suite les mesures de ρ donneront des valeurs trop petites.

c) *Fluorescence*. — Certaines radiations du faisceau primaire peuvent exciter la fluorescence de quelques liquides. La lumière de fluorescence étant sensiblement dépolarisée, il s'ensuivra des valeurs du facteur de dépolarisation erronées par excès.

La fluorescence peut être due, soit à une trace d'impureté dissoute, soit aux molécules elles-mêmes du liquide étudié ; dans ce dernier cas, il faut filtrer les radiations par un jeu d'écrans colorés sur le faisceau incident et sur le faisceau diffusé et éliminer ainsi la lumière de fluorescence comme on l'a fait pour l'effet Raman.

Sweitzer (52) avait proposé une méthode basée sur le facteur de dépolarisation pour déterminer quantitativement des traces de fluorescence. Le principe était le suivant : si on place sur le faisceau primaire un écran capable d'arrêter les radiations excitatrices de la fluorescence, on trouve pour le facteur de dépolarisation la valeur $\rho = i/I$; si on place le même écran sur le faisceau secondaire, on trouve une valeur ρ' du

facteur de dépolarisation. Soit $2f$ l'intensité de la fluorescence elle ajoute aux deux composantes i et I de la lumière diffusée deux composantes chacune égale à f ⁽¹⁾ et on a $\rho' = \frac{i+f}{1+f}$.

De ces deux relations on tire $\frac{2f}{1+i} = \frac{2(\rho' - \rho)}{(1-\rho')(1+\rho)}$. Par la mesure de ρ et de ρ' on détermine le rapport de l'intensité $2f$ de la lumière de fluorescence à l'intensité $(1+i)$ de la diffusion moléculaire à condition d'avoir pu transformer en unités énergétiques le résultat des mesures photométriques.

Cette méthode serait exacte en l'absence de l'effet Raman. En effet, des raies Raman intenses et dépolarisées peuvent, par cette méthode, donner l'apparence de la fluorescence. Si ces raies Raman sont intenses et dépolarisées, elles peuvent provoquer une variation de ρ surtout avec des corps à faible dépolarisation. C'est le cas de l'eau qui possède la bande Raman $3\,450\text{ cm.}^{-1}$ intense et peu polarisée. Prenons, par exemple, un montage utilisant comme lumière l'arc au mercure et comme écran une cuve de solution de nitrite de potassium. Quand la cuve de nitrite est placée sur le faisceau primaire elle arrête les radiations violettes et ultra-violettes. Quand on place la cuve sur le faisceau secondaire, la bande $3\,450\text{ cm.}^{-1}$ excitée par la radiation $3\,650\text{ Å}$ a une influence assez faible, car d'une part le verre du faisceau primaire ne laisse passer qu'une partie de l'ultra-violet et, d'autre part, parce que cette bande Raman se trouve dans une région proche de l'absorption du nitrite de potassium; au contraire la bande Raman excitée par $4\,047\text{ Å}$ qui se trouve au delà de l'indigo n'est pas arrêtée par le nitrite de potassium passe et produit une grande augmentation du facteur de dépolarisation. En utilisant le montage décrit pour la dépolarisation, une cuve de nitrite de potassium et des plaques photographiques « Fulgur » (Guilleminot), j'ai trouvé, par la

(1) Dans la plupart des cas la lumière de fluorescence est dépolarisée.

méthode du déplacement de l'écran une augmentation du facteur de dépolarisation de 0,037.

Il est donc indispensable quand on fait des mesures de fluorescence par la méthode du déplacement de l'écran de s'assurer que l'on a bien affaire à de la fluorescence et qu'il ne s'agit pas de raies Raman. Il faut se rendre compte de la présence, de l'intensité et de la polarisation des raies Raman. Il est de plus nécessaire d'obtenir un spectre de fluorescence au spectrographe. Ces divers examens peuvent se faire avec un montage analogue à celui qui sert à mesurer la polarisation des raies Raman (18).

En supposant que l'influence des raies Raman soit négligeable, il faut remarquer que le rapport $2f/(I + i)$ n'est constant que pour un même montage, une même source de lumière, les mêmes écrans et une même sorte de plaque photographique. En effet, $2f$ représente la fluorescence excitée par le violet et surtout par le proche ultra-violet (3 650 Å) de l'arc au mercure; $(I + i)$ représente l'ensemble de la lumière diffusée dans l'indigo, le vert et le jaune. La plaque photographique jouera un rôle sélecteur vis-à-vis des différentes radiations, de la bande de fluorescence et vis-à-vis des radiations de l'arc au mercure. Il en résulte que le rapport $2f/(I + i)$ est quelque chose de très complexe dans quoi interviennent les coefficients de transmission relatifs des filtres et la sensibilité de la plaque photographique aux diverses radiations. On ne peut donc considérer les valeurs ainsi obtenues que comme des résultats assez empiriques.

Nous avons examiné systématiquement par la méthode du déplacement de l'écran tous les corps dont on déterminait le facteur de dépolarisation, ces corps avaient été purifiés par une distillation dans le vide sans ébullition (16, 17, 18).

Tous les carbures d'hydrogène (hexane, cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène, benzène, toluène, xylènes) n'étaient pas fluorescents. Le cyclohexane, s'il est mal purifié, présente de la fluorescence malgré la distillation dans le vide

sans ébullition ; pour le priver de fluorescence, il faut lui faire subir le traitement suivant : le cyclohexane pur commercial est mis en contact plusieurs jours avec de l'acide pyrosulfurique qu'on renouvelle jusqu'à ce qu'il ne se colore plus. On reprend sur un lait de chaux ; on extrait le cyclohexane à l'éther, on dessèche sur sulfate de sodium ; on sépare l'éther par distillation et on termine la purification par une double rectification. On obtient ainsi, après distillation dans le vide sans ébullition, un produit privé de fluorescence. Padmanabhan (40) avait déjà montré que le cyclohexane ne possède pas de fluorescence propre, mais que sous l'action de l'arc à mercure en quartz, il se forme un produit de décomposition qui est fluorescent.

Les alcools ont toujours montré des traces de fluorescence. Les alcools de la série grasse et le cyclohexanol ont donné pour $2f/(1+i)$ des taux compris entre 3 et 6 o/o ; l'alcool benzylique se mettait à part avec la valeur énorme de 18 o/o. Il est à noter que ce dernier liquide, abandonné en tube scellé dans le vide après purification, jaunissait et devenait extrêmement fluorescent, fluorescence qui était excitée, même par l'indigo de l'arc au mercure.

Les alcools présentent comme l'eau une bande Raman peu polarisée de fréquence voisine de 3 400 Å. Mais, ici, cette bande est beaucoup moins intense que dans le cas de l'eau. Cette bande doit provoquer une augmentation du facteur de dépolarisation, mais il y a néanmoins un spectre de fluorescence. Les valeurs données par la méthode du déplacement de l'écran représentent l'ensemble de la bande Raman et du spectre de fluorescence.

Le paraldéhyde, la propanone, le formiate et l'acétate d'éthyle sont aussi légèrement fluorescents, les taux sont de 5 à 6 o/o, l'aldéhyde acétique présente une valeur un peu plus élevée de 9 o/o. Il ne semble pas que pour ces corps les raies Raman aient une grande influence.

Les acides gras, sauf l'acide formique, sont très fluores-

cents. Les acides de un à cinq atomes de carbone donnent pour $2f/(1+i)$ des valeurs très grandes comprises entre 10 et 24 o/o; les termes à six et sept atomes de carbone donnent des chiffres plus considérables encore, 39 et 40 o/o. Il semble que, pour ces derniers, il se forme pendant la distillation dans le vide sans ébullition certains produits de décomposition fluorescents.

Comme pour l'alcool benzylique, par vieillissement en tube scellé dans le vide et à l'obscurité, la fluorescence des acides augmente à partir de l'acide à trois atomes de carbone.

Je me suis assuré que cette fluorescence existait réellement et que les valeurs différentes de ρ et de ρ' ne provenaient pas simplement de raies Raman intenses et dépolarisées. J'ai obtenu pour tous ces produits des spectres de fluorescence en utilisant un montage analogue à celui que l'on emploie pour la mesure de polarisation des raies Raman. Le spectre s'étendait de l'indigo au vert chou, disparaissait si on filtrait la lumière de l'arc par du nitrite de potassium ou par du sulfate de quinine, apparaissait en lumière totale ou avec un écran de Wood. La question se pose de savoir si cette fluorescence est due aux molécules elles-mêmes, ou bien à une impureté dont le point d'ébullition serait voisin de celui du liquide. Pour certains liquides à point d'ébullition élevé, une partie de la fluorescence semble due à des impuretés, peut-être des produits de décomposition, néanmoins, il est assez curieux de constater que les carbures d'hydrogène étudiés ne sont pas fluorescents, et que les produits oxygénés, au contraire, sont tous fluorescents. Krishnan avait déjà signalé que les molécules qui contiennent des groupes OH, CO, COOH éclairées par le soleil à travers des lames de verre paraissent émettre d'une manière générale une fluorescence visible. Ce fait est à rapprocher de ce que les inhibiteurs de fluorescence sont des produits antioxygènes. D'ailleurs l'acroléine stabilisée (par des produits antioxygènes) ne présentait pas de fluorescence par la méthode du déplacement de l'écran.

Donc, certains corps parfaitement purifiés restent cependant fluorescents. Si la fluorescence est due très souvent à des impuretés, elle peut cependant être attribuée dans certains cas à une action de la lumière sur les corps purs. C'est pourquoi, dans la mesure des facteurs de dépolarisation, j'ai toujours laissé systématiquement une cuve, contenant, soit une solution de sulfate de quinine, soit une solution de nitrite de potassium, absorbant dans le faisceau primaire les principales radiations excitatrices de la fluorescence. On se met ainsi à l'abri des erreurs par excès dues à la fluorescence.

7. Résultats. — Les facteurs de dépolarisation des corps que j'ai étudiés (exprimés en 100 ρ) figurent dans le tableau I où j'ai en même temps donné les résultats des auteurs précédents.

Nous avons rappelé plus haut que la lumière diffusée se compose de deux termes, l'un dû aux fluctuations de densité, complètement polarisé, l'autre dû aux fluctuations en orientation presque complètement dépolarisé ($\rho = 6/7$ si la lumière incidente est naturelle). C'est l'anisotropie optique des molécules qui fait apparaître ce second terme.

Dans les liquides comme dans les vapeurs, la dépolarisation est liée à la structure moléculaire, mais cette relation est moins précise que dans les gaz ; d'une part, à cause des changements moléculaires qui se produisent dans un milieu dense et, d'autre part, parce que dans les liquides la valeur de la dépolarisation est influencée par les propriétés thermodynamiques du liquide. Néanmoins, on retrouve entre la dépolarisation et la constitution chimique du liquide les mêmes relations qu'avec les vapeurs, preuve que les molécules conservent jusqu'à un certain point leur individualité et leur structure, lorsqu'on passe de l'état vapeur à l'état liquide. Dans les liquides, le facteur de dépolarisation permet donc d'estimer qualitativement l'anisotropie des molécules.

Je vais passer en revue les résultats que j'ai obtenus en

insistant sur les relations possibles entre les formules chimiques et l'anisotropie moléculaire (Dans tout ce qui va suivre les facteurs de dépolarisation sont exprimés en 100 ρ).

L'eau a donné aux différents auteurs des résultats très différents, de 6,7 (Martin) à 12,5 (Raman). Les deux principales causes d'erreur agissant en sens inverse sont les particules de silice colloïdales et la bande Raman 3450 cm.^{-1} ; la valeur que je donne 8,8 est intermédiaire entre celles déjà trouvées. La mesure du facteur de dépolarisation a été faite aussitôt après la distillation et un écran bleu placé sur le faisceau secondaire arrêtait la bande Raman.

L'hexane et le cyclohexane, surtout, me donnent des valeurs plus faibles qu'aux auteurs précédents; il semble, pour ce dernier corps, que la valeur un peu forte obtenue précédemment provenait d'un peu de fluorescence due à une purification chimique insuffisante. Le chiffre que j'obtiens pour le cyclohexène est assez voisin de celui de Cabannes; quant au cyclohexadiène 1-3, il n'avait jusqu'à présent fait l'objet d'aucune mesure de dépolarisation ⁽¹⁾.

Les résultats obtenus avec les carbures benzéniques ont été jusqu'à présent discordants. Le benzène me donne 42 comme à Cabannes, nombre très voisin de celui de Turner (41,5), tandis que pour le toluène, le chiffre 48 se rapproche des valeurs trouvées par Martin et Parthasarathy; cependant le toluène que j'ai examiné ne présentait après purification aucune fluorescence.

Pour les xylènes les valeurs de ρ n'ont pas été mesurées par les auteurs précédents avec une précision suffisante, ce qui semble provenir soit d'une fluorescence, soit d'un mélange d'isomères. De façon générale, les carbures benzéniques se différencient par une très forte anisotropie caractéristique du noyau benzénique, tandis que l'hexane et surtout le cyclo-

(1) L'échantillon de cyclohexadiène m'avait été prêté par M. Bedos, professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse, à qui j'adresse mes remerciements.

	Peyrot	Martin	Rama- nathan	Raman	Gans	Gan
Eau	8,8	6,7		12,5	12,0	
Hexane	7,9	10,0				
Cyclohexane.	5,6	8,0				
Cyclohexène	23,2					
Cyclohexadiène (1-3)	29,6					
Benzène	42,0	48,5	43,0	39,8	44,5	
Toluène	48,0	49,0		40,0	50,7	
<i>o</i> Xylène	49,7					
<i>m</i> Xylène	50,6				53,3	
<i>p</i> Xylène	56,4	52,5			57,7	
Alcool méthylique.	4,9	7,1		15,1	6,25	
Alcool éthylique	5,6	7,8		13,1	6,54	
Alcool propylique <i>n</i>	5,8	8,5			7,84	
Alcool isopropylique.	3,9					
Alcool butylique <i>n</i>	7,5					
Alcool isobutylique	5,5	8,5			9,86	
Alcool amylique <i>n</i>	8,5	9,0				
Alcool isoamylique	6,9					
Alcool amylique actif	6,3					
Alcool amylique tertiaire	5,4					
Alcool hexylique <i>n</i>	8,9					
Alcool heptylique <i>n</i>	14,4					
Alcool octylique <i>n</i>	16,5					
Alcool allylique	26,6					
Cyclohexanol	12,1					
Alcool benzylique.	56,8					
Oxyde d'éthyle	7,1	9,3	8,0	8,3	8,87	
Formiate d'éthyle	14,2					
Acétate d'éthyle	14,9	22,8				
Aldéhyde acétique.	17,8					
Paraldéhyde.	14,9					
Propanone	16,9					
Acroléine.	52,8					
Acide formique	52,8					
Acide acétique.	38,7					
Acide propionique	32,9					
Acide butyrique <i>n</i>	35,7					
Acide isobutyrique	20,6					
Acide valérique <i>n</i>	28,4					
Acide isovalérique	26,0					
Acide caproïque <i>n</i>	34,3					
Acide heptylique <i>n</i>	28,4					

00 p.

shnan (925)	Rocard	Cabannes	Sweitzer	Gans et Stuart	Partha- sarathy	Turner	Krishnan (1936)
7,9 9,9	11,0		10,9	10,0	10,4 5,8		
		22,5					
7,0 2,5 8,0 6,0 6,0 6,0 5,3 7,1 5,0 9,3 7,3 9,8	43,8	42,0 43,0	48,0		43,8 47,2	41,5	45,5
			10,3		64,3		
29,3 62,0 8,0 19,6 23,3 18,9 23,6 53,0 47,0 41,0 36,0					23,8 20,8 47,2		47,0 44,0 42,0 36,0

hexane ont un faible facteur de dépolarisation. On peut noter l'influence des doubles liaisons en suivant la série cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène (1-3), benzène : le facteur de dépolarisation très faible pour le cyclohexane augmente de plus en plus à mesure que l'on a une, deux et trois doubles liaisons.

Cyclohexane	5,6
Cyclohexène	23,2
Cyclohexadiène (1-3)	29,6
Benzène	42,0

L'anisotropie augmente du benzène aux dérivés méthylés substitués ; les xylènes ont un facteur de dépolarisation supérieur au toluène et l'anisotropie dépend de la position des dérivés substitués : l'ortho et le méta ont des valeurs voisines, tandis que le para se distingue nettement par une valeur plus élevée.

<i>o</i> -xylène	49,7
<i>m</i> -xylène	50,6
<i>p</i> -xylène	56,4

Nous avons déjà mis en évidence un fait analogue (15) pour les dérivés diméthylés du cyclohexane : les diméthyl 1-2 et 1-3 n'étaient pas très différents, alors que le diméthyl 1-4 cyclohexane présentait un facteur de dépolarisation plus élevé.

Diméthyl 1-2 cyclohexane	8,1
Diméthyl 1-3 cyclohexane	8,2
Diméthyl 1-4 cyclohexane	9,0 (1)

Les facteurs de dépolarisation trouvés pour l'alcool méthylique et l'alcool éthylique par les différents auteurs

(1) Ces valeurs sont corrigées de la correction de convergence. Les chiffres que nous avons primitivement donnés présentaient une erreur par excès due au prisme biréfringent spath-verre (15).

(Raman excepté) sont assez voisins, il en est de même des valeurs que j'ai obtenues.

L'alcool amylique actif produit dans la mesure de la dépolarisation une erreur équivalente à un prisme biréfringent mal réglé. Au moment de la mesure, j'ai réduit au minimum (5 mm.) l'épaisseur d'alcool traversée sur le faisceau secondaire; l'image du faisceau primaire a 1 cm. de largeur, ce qui équivaut au total à 1 cm. traversé. Le pouvoir rotatoire de l'alcool amylique est de $-4^{\circ},62$ l'erreur qui en résulte est sensiblement de $30'$; elle est de l'ordre des erreurs de réglage du montage.

Les facteurs de dépolarisation des alcools à chaîne droite de la série grasse vont en croissant régulièrement (avec le nombre des atomes de carbone), de 4,9 pour l'alcool méthylique jusqu'à 16,5 pour l'alcool octylique *n*. Les isomères des alcools normaux présentent des valeurs plus faibles; l'anisotropie diminue lorsque la ramification de la chaîne augmente. Par exemple les facteurs de dépolarisation des alcools amyliques vont en décroissant du terme normal (8,5), à l'alcool isoamylique (6,9), à l'alcool actif (6,3), à l'alcool tertiaire (5,4).

L'anisotropie augmente de façon importante avec la double liaison de l'alcool allylique (26,6) et devient énorme avec l'alcool benzylique (56,8), où se fait sentir l'action du noyau aromatique.

Le cyclohexanol n'avait jamais été mesuré et présente une anisotropie relativement grande par rapport au cyclohexane.

Les facteurs de dépolarisation augmentent du carbure à l'alcool correspondant :

Hexane	7,9
Alcool hexylique <i>n</i>	8,9
Toluène	48,0
Alcool benzylique	56,8
Cyclohexane	5,6
Cyclohexanol.	12,1

Cette augmentation est relativement assez grande pour le cyclohexanol; tandis que le cyclohexane a un facteur de dépolarisation plus petit que l'hexane, l'inverse se produit pour les alcools correspondants où le cyclohexanol a une anisotropie plus grande que l'alcool hexylique n .

L'aldéhyde acétique et la propanone me donnent des valeurs voisines de celles de Krishnan. Les facteurs de dépolarisation de ces deux corps sont très proches l'un de l'autre. La fonction aldéhyde et la fonction cétone donnent à la molécule une grande anisotropie par rapport à l'alcool correspondant :

Alcool éthylique	5,6
Aldéhyde acétique	17,8
Alcool isopropylique	3,9
Propanone	16,9

On peut admettre que cette augmentation du facteur de dépolarisation provient de l'oxygène doublement lié au carbone.

La dépolarisation diminue quand on passe de l'aldéhyde acétique à la paralaldéhyde (14,9), cela semble bien en accord avec l'hypothèse de la cyclisation de trois molécules d'aldéhyde pour donner une molécule plus symétrique.

L'oxyde d'éthyle me donne une valeur légèrement plus faible qu'aux auteurs précédents. L'anisotropie est pour l'éther assez faible, à peine plus élevée que pour l'alcool éthylique.

L'acroléine a un facteur de dépolarisation énorme. On retrouve ici combinée l'action de la double liaison carbone-carbone et de la double liaison carbone-oxygène.

Les dépolarisations que je donne pour les acides gras s'accordent mal avec celles de Krishnan. Les chiffres de Krishnan pour l'acide acétique paraissent beaucoup trop élevés, la valeur que j'obtiens est en bon accord avec les mesures de dépolarisation de Ranganadham (46) et de Rous-

set (51), qui, en employant un spectrographe à fente large, ont trouvé respectivement 40 et 39 pour 100 ρ .

On peut remarquer que l'acide formique se met à part avec son anisotropie très élevée. Si on examine les acides gras normaux, à partir de l'acide acétique, on constate une oscillation dans les valeurs du facteur de dépolarisation. Ce fait s'accorderait avec l'hypothèse de la disposition en zig-zag des atomes de carbone des molécules. Une remarque analogue avait été faite par Cabannes (11) au sujet de la dépolarisation des acides gras à l'état de vapeur où l'on constate une diminution irrégulière de la dépolarisation. On retrouve donc aussi pour le facteur de dépolarisation le phénomène assez général d'oscillation que présentent beaucoup de propriétés physiques et chimiques des acides gras (30).

Avec les acides gras, on voit encore que les isomères à chaîne ramifiée ont une dépolarisation plus faible que les isomères à chaîne droite.

Les acides gras dépolarisent beaucoup plus fortement la lumière que les fonctions carbures et alcools. On peut admettre que cet accroissement est dû en particulier à l'oxygène doublement lié au carbone.

Le formiate et l'acétate d'éthyle me donnent des valeurs plus faibles que celles obtenues par Krishnan et par Martin. Il semble que les nombres trop grands trouvés précédemment étaient dus à de la fluorescence. Les deux esthers que j'ai étudiés donnent des valeurs de la dépolarisation comprises entre celles des acides et des alcools correspondants :

Alcool éthylique	5,6
Formiate d'éthyle	14,2
Acide formique	52,8
Acétate d'éthyle	14,9
Acide acétique	38,7

On constate une très grande diminution de la dépolarisation par rapport aux acides correspondants. Les deux valeurs de ρ pour le formiate et pour l'acétate sont très voisines alors que l'acide acétique avait une dépolarisation très différente de l'acide formique. L'acétate a une anisotropie légèrement plus forte que le formiate, l'acide acétique a, au contraire, une anisotropie beaucoup plus faible que l'acide formique.

DEUXIÈME PARTIE

MESURE EN VALEUR RELATIVE DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE PAR LES LIQUIDES

Recherches et dispositifs antérieurs.

Un liquide est défini au point de vue de la diffusion moléculaire, lorsqu'on connaît le facteur de dépolarisation $\rho = i/I$ et le rapport R de Lord Rayleigh défini par la relation $R = (I + i)/E = J/E$, E désignant l'éclairement du plan normal au faisceau primaire qui contient le rayon diffusé. La mesure absolue R est difficile ; nous l'effectuerons en dernier lieu (troisième partie) ; mais on peut faire facilement des mesures relatives d'intensité c'est-à-dire comparer la valeur de J relative à chaque corps à la valeur J_0 d'un corps pris comme étalon.

Les mesures relatives les plus anciennes sont dues à Martin (32) en 1920. Deux ans plus tard, Martin et Lehrman (34) continuèrent ces recherches, en perfectionnant la technique. En 1923, Ramanathan (44) et, la même année, Raman et Rao (43) poursuivent cette étude, mais la plupart des résultats obtenus l'ont été par Krishnan (28) en 1925. Sweitzer (52) en 1927 et Ananthakrishnan (1) en 1934 ont comparé les intensités de la lumière diffusée par quelques liquides. Enfin, Parthasarathy (41) a étudié la diffusion de la lumière par les mélanges binaires de certains liquides.

On remarque, là encore, comme pour les mesures de dépolarisation, que la plupart des résultats sont antérieurs à 1928, date de la découverte de l'effet Raman qui avait orienté les

recherches de diffusion moléculaire vers une voie nouvelle.

Je vais brièvement décrire les dispositifs expérimentaux les plus récents qui ont été utilisés pour la comparaison de la lumière diffusée : ce sont ceux de Krishnan, de Sweitzer, d'Ananthakrishnan et de Parthasarathy.

Dispositif de Krishnan. — On compare visuellement avec un photomètre à secteur tournant la lumière diffusée par le liquide à celle que diffuse un bloc de verre placé sur le faisceau incident, juste avant le liquide. La source lumineuse est le soleil, et on reçoit les rayons lumineux sur un objectif de faible ouverture de façon à avoir un faisceau intense de rayons lumineux à peu près parallèles. Le récipient contenant le liquide à étudier est immergé dans une cuve à faces parallèles contenant un liquide d'indice voisin pour éviter l'effet de dioptre. Le cube de verre joue le rôle d'étalon secondaire après avoir été comparé à l'éther fraîchement distillé. Krishnan fait lui-même remarquer que le petit espace entre le liquide et le bloc de verre enlève un peu de précision à la comparaison.

Dispositif de Sweitzer. — La source lumineuse est constituée par un arc au charbon à pointe de célite. Une lentille envoie dans le liquide étudié un faisceau de rayons parallèles qui sont limités par des diaphragmes et filtrés par une solution de sulfate de quinine. Une glace sans tain, placée sur le faisceau primaire, renvoie une partie de la lumière du faisceau primaire sur une série de miroirs et sur une surface diffusante ; cette lumière est filtrée par une cuve d'eau céleste pour lui donner une teinte bleue analogue à la lumière diffusée par le liquide. On compare visuellement la lumière diffusée par le liquide à celle du faisceau primaire, ainsi affaiblie, en employant un cube de Lummer et un coin photométrique étalonné. Ce dispositif a été utilisé par Sweitzer surtout pour l'étude des solutions salines ; il n'a comparé entre eux que peu de liquides purs : l'eau, l'éther, l'alcool méthylique et le benzène.

Dispositif d'Ananthakrishnan. — Ananthakrishnan emploie à la place de l'œil une cellule photo-électrique. On utilise comme source lumineuse l'arc au tungstène (lampe Pointolite). Une première lentille forme l'image de l'arc sur un diaphragme et une deuxième lentille donne une image définitive de la source dans le liquide à étudier. La cellule photo-électrique, protégée de toute lumière parasite, est placée à 90° du faisceau incident, à une petite distance de celui-ci. Le courant de la cellule est amplifié et la lecture se fait sur un galvanomètre. L'auteur a vérifié que les intensités de courant sont proportionnelles aux intensités lumineuses.

Ananthakrishnan ne considère d'ailleurs ses premières mesures que comme des expériences préliminaires, l'étude de la convergence du faisceau primaire et l'entrée de la lumière diffusée dans la cellule devant être approfondie.

Dispositif de Parthasarathy. — La source lumineuse est un arc au charbon. Le faisceau lumineux est rendu parallèle par l'emploi d'un miroir concave et on limite un pinceau lumineux étroit en plaçant des diaphragmes sur son trajet. Le tube contenant le liquide à examiner et celui contenant le liquide étalon sont placés, côte à côte, sur le faisceau primaire. On compare les intensités diffusées avec un photomètre à secteur tournant d'Abney.

Mesure relative nouvelle de l'intensité diffusée.

1. Principe. — Le principe de la méthode actuelle rappelle celui de la méthode adoptée par Cabannes (10) pour la mesure de l'intensité relative de la lumière diffusée par les gaz; le montage est celui qui a été décrit dans la première partie pour la mesure de la dépolarisation, avec quelques petites modifications de détail.

Il faut déterminer le rapport de l'intensité ($I + i$) du liquide à étudier à l'intensité ($I_0 + i_0$) du liquide pris comme

étalon ; I et I_0 représentent les intensités relatives aux vibrations les plus fortes, celles qui sont normales aux deux faisceaux primaire et secondaire ; i et i_0 représentent les intensités relatives aux vibrations les plus faibles, celles qui sont parallèles au faisceau primaire. Supposons que I_0 soit plus grand que I ; on réduit I_0 dans un rapport r tel que :

$$I_0 r = I.$$

Connaissant les facteurs de dépolarisation $\rho_0 = i_0/I_0$ et $\rho = i/I$ et le coefficient de réduction r , on détermine le rapport :

$$\frac{I + i}{I_0 + i_0} = \frac{I(1 + \rho)}{I_0(1 + \rho_0)} = r \frac{(1 + \rho)}{(1 + \rho_0)}.$$

Le problème se ramène donc à la détermination de r .

Le faisceau diffusé est dédoublé par un prisme biréfringent, comme dans la mesure du facteur de dépolarisation. Un nicol, placé à la suite, mobile dans un cercle divisé, permet de réduire I_0 dans un rapport connu ; soit α l'angle que fait la section principale du nicol avec l'horizontale, la réduction est égale à $\sin^2 \alpha$.

On fait, sur la même plaque photographique, avec des temps de pose égaux, l'image correspondant à l'intensité I (section principale du nicol vertical) et des images correspondant aux intensités $r_1 I_0$; $r_2 I_0$; $r_3 I_0$, r_1 , r_2 et r_3 étant des réductions telles que $r_1 < r_2 < r_3$. Il faut, bien entendu, que la valeur r soit comprise entre les deux réductions extrêmes r_1 et r_3 . On détermine le rapport r par interpolation *après étude des clichés au microphotomètre enregistreur*.

2. Montage. — Le montage utilisé est à peu près le même que celui décrit dans la première partie pour la mesure du facteur de dépolarisation. Mais il faut cependant signaler trois modifications importantes.

1° Il est absolument nécessaire d'alimenter l'arc au mercure par une batterie d'accumulateurs de grande capacité

(140 volts ; 240 ampère-heure) pour que l'intensité lumineuse reste constante pendant la durée d'une mesure.

2° On utilise toujours, ici, l'objectif photographique de 8 cm. de distance focale pour avoir des images suffisamment grandes pour être étudiées au microphotomètre.

3° Enfin, le déplacement de la plaque photographique doit se faire perpendiculairement au faisceau primaire, pour obtenir les différentes images les unes au-dessus des autres.

3. Marche d'une expérience. — J'ai pris comme liquide étalon le benzène chimiquement pur, optiquement purifié par la méthode de distillation dans le vide sans ébullition. La convergence du faisceau primaire a été réduite par l'emploi d'un diaphragme contre la dernière lentille qui ramenait l'ouverture numérique approximativement à $f/5$. Cela, dans un double but : d'abord, obtenir sur la plaque photographique une image plus homogène du faisceau primaire ; ensuite, permettre de prolonger suffisamment le temps de pose pour que l'erreur relative soit négligeable dans la détermination des temps.

Soit $(I_0 + i_0)$ l'intensité du benzène pris comme étalon et soit $(I + i)$ l'intensité du liquide à comparer ; supposons que I_0 soit supérieur à I .

On met en place le corps à comparer et on fait une pose sur la plaque photographique en orientant verticalement ⁽¹⁾ la section principale du nicol analyseur ($\alpha = 90^\circ$) ; on obtient

⁽¹⁾ Il faut déterminer sur le cadran gradué la position du nicol correspondant à sa section principale verticale. Voici comment on fait cette détermination : on place à la place du liquide un diffuseur blanc à 45° du faisceau primaire. On ajoute, entre le diffuseur et le Wollaston, un nicol dont la section principale est sensiblement horizontale, cela dans le but d'affaiblir l'image correspondant à la vibration verticale. On tourne alors le nicol analyseur N (fig. 5) jusqu'à ce que l'image correspondant à la vibration horizontale soit éteinte. Cette détermination se fait avec une précision de 3 minutes.

ainsi une image correspondant à la vibration I (l'image correspondant à la vibration i n'impressionne pas la plaque photographique). Puis, on substitue, au corps à étudier, le benzène dont l'intensité est $(I_0 + i_0)$. On fait tourner le nicol analyseur de façon que sa section principale fasse avec l'horizontale des angles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ et on photographie, chaque fois, le faisceau diffusé. Dans le cas du benzène, les images données par la vibration parallèle au faisceau incident impressionnent la plaque photographique et, pour chaque pose, on a deux images correspondant l'une à la vibration horizontale, l'autre, à la vibration verticale, la seule qui nous intéresse ici.

On obtient sur la plaque photographique des éclaircissements qui sont entre eux comme :

$$\begin{aligned} I \\ I_0 \sin^2 \alpha_1 &= I_0 r_1 \\ I_0 \sin^2 \alpha_2 &= I_0 r_2 \\ I_0 \sin^2 \alpha_3 &= I_0 r_3. \end{aligned}$$

Il faut bien entendu que I soit compris entre les valeurs extrêmes $I_0 r_1$ et $I_0 r_3$.

Il est prudent de laisser un certain temps s'écouler entre la prise du cliché et son développement pour réduire la différence relative des âges des différentes poses; on sait, en effet, que la densité de l'image photographique développée croît proportionnellement au log. de l'âge de l'impression (27).

Il est important de former des images loin du bord de la plaque qui est toujours plus ou moins voilé. Ces images doivent être suffisamment grandes et homogènes pour permettre une étude correcte au microphotomètre enregistreur. Un moyen de contrôle est de faire, de part et d'autre du corps à étudier, des réductions identiques de l'étalon. On étudie les clichés, en les enregistrant au microphotomètre enregistreur de Zeiss avec des amplifications de 3 à 4 fois (voir fig. d).

La valeur de r est déterminée par interpolation. On mesure sur l'enregistrement du microphotomètre les déviations de l'électromètre. On trace une courbe, en portant les déviations en fonction des réductions r_1 , r_2 , r_3 du benzène et on détermine, sur cette courbe, quelle est la valeur de la réduction r , pour la déviation correspondant au corps étudié.

Dans le cas où I_0 est inférieur à 1, on opère de façon analogue, mais en faisant, cette fois-ci, des réductions de 1.

4. **Précision de la mesure.** — La valeur de r est déterminée par la relation $r = \sin^2 \alpha$. Cette détermination comporte la mesure de l'angle α et la comparaison photométrique de deux noircissements de la plaque photographique. L'erreur sur la détermination de l'angle α est faible : en effet, d'une part, on connaît, à 3 minutes près, la position du cadran gradué correspondant à la section principale du nicol horizontale, d'autre part, le vernier permet d'apprécier 1 minute; donc, l'erreur possible sur α est de 4 minutes et, par suite, l'erreur relative $\frac{\Delta r}{r} = \frac{2\Delta\alpha}{\tan 2\alpha}$ sera sensiblement comprise entre 0,5 0/0 et 0,2 0/0, l'angle α variant, au cours des mesures, entre les valeurs extrêmes 25° et 40°.

La comparaison photométrique des deux noircissements comporte une erreur de 1/100 avec le microphotomètre enregistreur.

Donc, l'erreur totale sur r sera au plus égale à 1,5 0/0.

La comparaison des intensités est donnée par la relation :

$$\frac{J}{J_0} = \frac{I + i}{I_0 + i_0} = r \frac{(1 + \rho)}{(1 + \rho_0)} .$$

L'erreur relative est égale à : $\frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta \rho}{1 + \rho} + \frac{\Delta \rho_0}{1 + \rho_0}$.

Nous venons de voir que la limite supérieure de l'erreur $\frac{\Delta r}{r}$ est égale à 1,5 0/0; le terme $\frac{\Delta \rho_0}{1 + \rho_0}$ est sensiblement égal à 1 0/0; enfin le terme $\frac{\Delta \rho}{1 + \rho}$ varie avec le facteur de dépola-

risation et est d'autant plus grand que le facteur de dépolarisation ρ est plus grand. Pour les grands facteurs de dépolarisation, il est voisin de 1 0/0. Donc, par cette méthode, la comparaison des intensités se fait avec une erreur maximum, de 3,5 0/0.

5. **Longueur d'onde et température des mesures.** — La longueur d'onde correspond à la radiation 4 358 Å, puisque nous employons, ici, l'arc au mercure comme source lumineuse, avec une cuve de quinine sur le faisceau primaire et un verre bleu sur le faisceau secondaire. La cuve de quinine arrête les radiations violettes et ultra-violettes. Le verre bleu arrête les radiations jaunes et vertes et diminue fortement la radiation vert chou (pour ce verre, le coefficient de transmission relative est environ 10 fois plus grand pour l'indigo que pour le vert chou).

La température a une plus grande influence sur les variations relatives de l'intensité lumineuse que sur les facteurs de dépolarisation. Les variations d'intensité lumineuse en fonction de la température exprimées en $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ sont de + 0,008 R pour l'éther, + 0,002 R pour l'eau, + 0,007 R pour le benzène. Il convient, dans les mesures, d'opérer à température constante. La température de la pièce dans laquelle se faisait la mesure était assez uniforme et voisine de 20°. On pouvait, par aération, faire baisser légèrement la température; d'autre part, une résistance chauffante, plongeant dans la cuve à faces parallèles, M (fig. 5), permettait, s'il y avait lieu, de faire augmenter la température.

La température adoptée pour les mesures a été de 20° C.

6. **Résultats.** — Les résultats figurent dans le tableau II; dans la première colonne, les intensités diffusées sont rapportées au benzène; dans la seconde, à l'éther. J'ai, en même temps, mentionné, dans ce tableau, les résultats des auteurs précédents rapportés à l'éther.

J'ai étudié tous les corps dont j'avais mesuré le facteur de dépolarisation, sauf l'acroléine ; en effet, l'acroléine stabilisée conserve toujours une teinte jaunâtre, malgré la distillation dans le vide sans ébullition ; cette légère coloration n'avait pas d'importance dans la mesure de ρ , mais rend impossible la mesure de l'intensité avec l'indigo puisque cette dernière radiation est alors partiellement absorbée.

La mesure de l'intensité de l'alcool amylique actif est faussée par le pouvoir rotatoire. J'avais estimé, à propos de la mesure du facteur de dépolarisation, qu'il en résultait une rotation de 30' environ. Cette rotation produit une erreur par excès de 1,3 o/o dans la mesure de l'intensité relative ; le nombre trouvé a été corrigé de cette valeur.

C'est Krishnan qui a étudié le plus grand nombre de corps ; les chiffres que je donne ici diffèrent, pour la plupart, d'avec les siens qui sont, soit plus élevés, soit plus faibles. Les mesures relatives, effectuées par les différents auteurs sur les liquides les plus courants au point de vue diffusion moléculaire, l'eau, l'éther, le benzène, ont donné des résultats discordants. Pour le rapport du benzène à l'éther, les valeurs obtenues s'étendent de 2,92 (Martin) à 3,75 (Parthasarathy), en mettant à part le résultat d'Ananthakrishnan qui ne semble pas très précis ; la valeur que je donne (3,57) est voisine de celle de Raman et Rao (3,64). Le rapport de l'eau à l'éther a donné aux différents auteurs des valeurs voisines comprises entre 0,19 et 0,21 ; le nombre que j'obtiens (0,195) est sensiblement égal à la moyenne des résultats antérieurs.

On remarque principalement que les doubles liaisons qui augmentent la réfraction moléculaire provoquent un accroissement de l'intensité de la lumière diffusée. Si on examine la suite cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène (1-3) benzène, on constate que la diffusion augmente avec le nombre de doubles liaisons :

TABLEAU II

	Intensités relatives au benzène		Intensités relatives à l'éther							
	Peyrot		Peyrot	Martin	Martin et Lehrman	Ramanathan	Raman et Rao	Krishnan	Anantha-krishnan	Parthasarathy
Eau	0,0546		0,195	0,19	0,192		0,192	0,21		1,00
Hexane.	0,298		1,06		1,13			1,00		3,75
Benzène	1,00		3,57	2,92	2,82		3,64	3,15	2,50	4,00
Toluène	1,12		3,98	3,21	3,21		3,45	3,53		
<i>o</i> Xylène	1,29		4,60							
<i>m</i> Xylène	1,30		4,62					3,87		4,50
<i>p</i> Xylène	1,61		5,76		3,55			4,61		1,00
Cyclohexane	0,217		0,776		0,87					
Cyclohexène	0,400		1,43							
Cyclohexadiène (1-3)	0,633		2,26							
Alcool méthylique	0,146		0,520	0,52	0,54		0,58	0,58	0,67	
Alcool éthylique.	0,178		0,635	0,58	0,56		0,72	0,62	0,57	
Alcool propylique <i>n</i>	0,180		0,643	0,73				0,60		
Alcool isopropylique	0,168		0,601					0,65		
Alcool butylique <i>n</i>	0,191		0,681					0,74		
Alcool isobutylique.	0,182		0,649					0,74		
Alcool amylique <i>n</i>	0,217		0,774		0,79			0,74		
Alcool isoamylique.	0,214		0,763		0,84					
Alcool amylique tertiaire.	0,218		0,778							

Alcool heptylique <i>n</i> .	0,266	0,962	1,00	0,81	0,83
Alcool octylique <i>n</i> .	0,307	1,09	1,00	1,00	1,22
Alcool allylique.	0,274	0,978	1,25	1,22	2,93
Alcool benzylique.	1,02	3,66	1,25	1,19	0,89
Cyclohexanol.	0,180	0,642	1,00	1,24	0,89
Aldéhyde acétique.	0,263	0,939	1,00	1,19	0,81
Paraldéhyde.	0,200	0,715	1,00	1,25	1,20
Propanone.	0,235	0,838	1,00	1,25	1,20
Oxyde d'éthyle.	0,280	1,00	1,00	1,25	1,20
Acide formique.	0,351	1,25	1,00	1,25	1,20
Acide acétique.	0,303	1,08	1,00	1,25	1,20
Acide propionique.	0,366	1,31	1,00	1,25	1,20
Acide butyrique <i>n</i> .	0,376	1,34	1,00	1,25	1,20
Acide isobutyrique.	0,293	1,05	1,00	1,25	1,20
Acide valérique <i>n</i> .	0,353	1,26	1,00	1,25	1,20
Acide isovalérique.	0,332	1,19	1,00	1,25	1,20
Acide caproïque <i>n</i> .	0,403	1,44	1,00	1,25	1,20
Acide heptylique <i>n</i> .	0,391	1,39	1,00	1,25	1,20
Formiate d'éthyle.	0,153	0,545	1,00	1,25	1,20
Acétate d'éthyle.	0,257	0,918	1,00	1,25	1,20

Nota. — 1) A ce tableau, il faut ajouter deux mesures de Sweitzer relatives à l'eau.

Eau	1
Alcool méthylique	2,77
Benzène	14,5

2) Pour les premières mesures de Martin, qui utilisait le toluène comme étalon, les résultats ont été rapportés à l'éther en prenant la valeur de Martin et Lehrman : $R(\text{éther})/R(\text{toluène}) = 0,311$.

3) Les résultats d'Ananthakrishnan ont été rapportés à l'éther : $R(\text{éther})/R(\text{benzène}) = 0,40$, valeur trouvée par cet auteur.

Cyclohexane	0,776
Cyclohexène	1,43
Cyclohexadiène (1-3)	2,26
Benzène	3,57

L'intensité augmente du benzène au toluène et aux xylènes. Là encore, les isomères ortho et méta ont des valeurs voisines, tandis que le para se différencie nettement par une intensité plus grande :

Benzène	3,57
Toluène	3,98
<i>o</i> -xylène	4,60
<i>m</i> -xylène	4,62
<i>p</i> -xylène	5,76

La valeur que je donne pour l'alcool méthylique est identique à celle de Martin. Je trouve pour le rapport de l'alcool méthylique à l'eau 2,66, nombre assez voisin de 2,77 obtenu par Sweitzer.

On constate, en considérant les alcools normaux de la série grasse, que l'intensité augmente, avec le nombre d'atomes de carbone du premier au huitième terme, de 0,520 pour l'alcool méthylique à 1,09 pour l'alcool octylique *n*. Les isomères à chaîne ramifiée diffusent moins de lumière que les normaux, tout au moins pour les premiers termes :

Alcool propylique <i>n</i>	0,643
Alcool isopropylique	0,601
Alcool butylique	0,681
Alcool isobutylique	0,649

A partir des alcools amyliques, on trouve les mêmes valeurs pour les corps à chaînes normales et pour les isomères, à l'approximation près de la mesure.

Les alcools diffusent moins de lumière que les carbures correspondants :

Hexane <i>n.</i>	1,06
Alcool hexylique <i>n.</i>	0,84
Cyclohexane.	0,776
Cyclohexanol	0,642
Toluène	3,98
Alcool benzylique	3,66

On retrouve, chez les alcools, l'influence des doubles liaisons qui provoquent une grande augmentation de la diffusion chez l'alcool allylique et, surtout, chez l'alcool benzylique.

L'intensité augmente, des alcools aux aldéhydes et aux cétones correspondants; cet accroissement continue encore quand on passe de l'aldéhyde à l'acide :

Alcool éthylique	0,635
Aldéhyde acétique	0,939
Acide acétique	1,08
Alcool isopropylique	0,601
Propanone	0,838

On peut remarquer les valeurs voisines de l'aldéhyde acétique et de la propanone.

Les deux esthers que j'ai étudiés diffusent peu de lumière, le formiate beaucoup moins que l'acétate, alors que l'inverse se produisait pour les acides correspondants; les intensités des esthers restent cependant comprises entre celles de l'alcool et de l'acide.

De façon générale, on peut remarquer que les corps à noyau benzénique se différencient très nettement par une diffusion plus intense. Les valeurs des intensités trouvées pour les corps de la série aromatique sont comprises entre 5,76 (*p*-xylène) et 3,57 (benzène), alors que celles de la série grasse sont intermédiaires entre 1,44 (acide caproïque) et 0,52 (alcool méthylique).

Le cyclohexadiène (1-3) et le cyclohexène ont des valeurs intermédiaires égales respectivement à 2,26 et 1,43.

L'eau occupe une place tout à fait à part, par la très faible intensité de la lumière qu'elle diffuse.

L'intensité ($I + i$) de la lumière diffusée se compose de deux termes, l'un I_1 , dû aux fluctuations en densité, qui est complètement polarisé; l'autre ($I_2 + i_2$), dû aux fluctuations en orientation, qui est très peu polarisé (dans les liquides $i_2/I_2 = 6/7$). L'intensité de la lumière peut donc s'écrire :

$$(I + i) = I_1 + I_2 + i_2 = I_1 \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho}$$

en tenant compte que :

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{i_2}{I_1 + I_2} = \frac{6}{7} \cdot \frac{1}{I_1/I_2 + 1}.$$

On peut, pour chaque corps, calculer en valeur relative les fluctuations en densité, en divisant le nombre trouvé pour les intensités relatives par le facteur $\frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho}$. Par différence, on a immédiatement les fluctuations en anisotropie.

Les fluctuations en densité varient assez peu, les fluctuations en anisotropie, au contraire, subissent de grandes variations. Par exemple, dans le cas des carbures d'hydrogène, les fluctuations en densité sont comprises entre 0,686 (cyclohexane) ⁽¹⁾ et 1,29 (*o*-xylène), tandis que les fluctuations en anisotropie s'étendent de 0,09 (cyclohexane) à 4,50 (*p*-xylène). Les fluctuations en densité du benzène, du toluène et des xylènes sont identiques aux erreurs d'expérience, les différences d'intensité ne sont dues qu'aux fluctuations en anisotropie.

Chez les acides à chaîne droite, on constate, à partir de l'acide acétique, des oscillations dans les fluctuations en densité, en fonction du nombre d'atomes de carbone; ces oscillations sont inverses de celles que l'on avait observées pour les facteurs de dépolarisation de ces mêmes corps.

(¹) Ces valeurs sont relatives à l'intensité de la lumière diffusée par l'éther.

TROISIÈME PARTIE

MESURE ABSOLUE DE L'INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LE BENZÈNE LIQUIDE

Mesurer l'intensité absolue de la lumière diffusée consiste à déterminer le rapport R de Lord Rayleigh. Soit E l'éclairement en lumière naturelle du plan normal au faisceau primaire, à l'endroit où se fait l'observation. La trace du faisceau primaire apparaît comme une bande lumineuse dont la brillance ε_1 est proportionnelle, d'une part à l'éclairement E et d'autre part à la profondeur h du volume éclairé. On a :

$$\varepsilon_1 = REh.$$

R est le rapport de Lord Rayleigh.

Mesures antérieures.

Deux mesures ont été faites jusqu'à présent, celles de Martin et Lehrman (34) d'une part, et celle de Raman et Rao (43) d'autre part.

Martin et Lehrman ont comparé, de proche en proche, la lumière diffusée par une surface de verre dépoli, une cuve de sulfure de carbone, une cuve d'éther et une cuve d'eau. Le verre dépoli avait fait l'objet d'une étude sur un montage spécial : il s'agissait de déterminer le rapport entre la brillance du diffuseur solide ainsi constitué et l'éclairement qu'il reçoit. Le rapport de Lord Rayleigh était mesuré pour la radiation $4\,358\text{ Å}$ de l'arc au mercure. Ils utilisaient pour la

comparaison un coin photométrique et un secteur tournant.

La deuxième mesure absolue a été effectuée par Raman et Rao sur l'eau, en employant comme source lumineuse un arc à vapeur de mercure filtré par une cuve de quinine et une cuve d'eau céleste pour isoler la radiation $4\,358\text{ \AA}$ de l'arc au mercure. On photographiait successivement sur la même plaque photographique le faisceau diffusé et l'image de la source lumineuse. On amenait à l'égalité les deux noircissements avec une cuve de solution de bichromate de potassium et en faisant varier l'ouverture de l'objectif. L'absorption de la solution de bichromate était déterminée en utilisant le photomètre de Nutting. L'eau était débarrassée des poussières par un long séjour dans le récipient. Ce mode de purification introduit une erreur systématique par excès, par suite de l'attaque du verre par l'eau et formation de particules diffusantes de silice colloïdale.

Il existe une troisième mesure, d'ailleurs indirecte, celle de Cabannes et de Daure (9). Ces auteurs ont comparé, par photographie et en la réduisant par un nicol tournant, l'intensité de la lumière diffusée par le benzène liquide à celle diffusée par le chlorure d'éthyle gazeux. Dans une mesure antérieure, Daure (19) avait déterminé l'intensité absolue de la lumière diffusée par le même échantillon de chlorure d'éthyle, pour radiation $5\,440\text{ \AA}$.

Martin et Lehrman obtenaient, dans leur mesure R (éther) $= 9,2 \times 10^{-6}$, Raman et Rao R (eau) $= 3,08 \times 10^{-6}$, pour la même radiation $4\,358\text{ \AA}$. Ces deux résultats sont forcément en désaccord, puisque l'intensité relative de l'eau par rapport à l'éther est égale à 0,195. Cabannes (10) avait calculé que le nombre qu'il avait trouvé était en bon accord avec celui de Martin et Lehrman, si l'on prenait l'intensité relative du benzène à l'éther égale à 3, et il concluait que la mesure de Raman et Rao était erronée par excès. Néanmoins, il y avait une certaine incertitude, parce que la valeur de l'intensité relative du benzène à l'éther était mal connue, et parce que

les formules théoriques utilisées pour calculer la variation de la lumière diffusée quand on passe de $5440 \text{ \AA}$ à $4358 \text{ \AA}$ n'étaient pas très sûres.

Cabannes indiquait qu'il y avait lieu de contrôler les résultats obtenus, en effectuant une mesure directe sur le benzène, sans passer par le chlorure d'éthyle. C'est cette mesure que je me suis proposé de faire en utilisant les progrès des techniques photométriques et de nos connaissances théoriques et expérimentales sur la diffusion moléculaire de la lumière.

Mesure absolue nouvelle de l'intensité de la lumière diffusée par le benzène liquide.

1. Principe. — J'ai comparé la brillance de la lumière diffusée par le benzène à la brillance d'un prisme à réflexion totale en verre éclairé dans des conditions identiques.

Le montage est celui qui m'a déjà servi pour la mesure relative des intensités lumineuses, avec de très légères modifications. Sur le faisceau secondaire, j'ai ajouté, immédiatement avant l'objectif photographique, un gros nicol. Ce nicol était de dimensions suffisantes pour ne pas diaphragmer le faisceau secondaire ; il était orienté de façon que sa section principale soit verticale. Le faisceau traverse ainsi successivement le prisme de Wollaston, le nicol mobile et le nicol fixe. Les réductions d'intensité se font par rotation du nicol central. On a ainsi un système présentant les avantages bien connus de réduction par trois polariseurs qui permettent d'obtenir des rapports de réduction de $1/1.000^e$ avec une erreur relative du centième ; d'autre part, avec trois polariseurs, la lumière parasite à l'extinction est quatre fois moindre qu'avec deux.

De plus j'ai réduit la dimension du diaphragme D (fig. 5) pour avoir une portion brillante tout à fait homogène.

J'ai opéré, par photographie, en utilisant toujours comme source lumineuse l'arc au mercure; une cuve de quinine placée sur le faisceau primaire arrête les radiations violettes et ultra-violettes de l'arc au mercure et trois écrans bleus (BG3 de Schott de 1 mm. d'épaisseur) placés sur le faisceau secondaire arrêtent les radiations jaunes et vertes et affaiblissent considérablement les raies Raman. La mesure est donc monochromatique et correspond à la radiation $4\,358\text{ \AA}$.

Le prisme que j'utilise dans la mesure est un prisme rec-

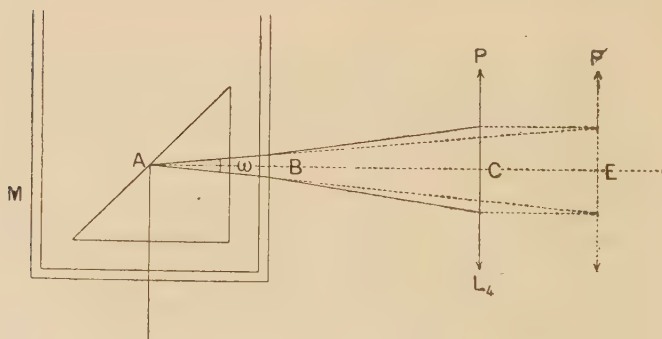


Fig. 6.

tangle en verre. On installe sa surface réfléchissante à 45° du faisceau primaire dans la cuve à faces parallèles M (fig. 6) à l'endroit où se forme l'image de la lampe. Le prisme occupe presque tout l'espace compris entre les deux faces de la cuve. Le verre ayant un indice voisin de celui de la benzine, la convergence du faisceau primaire reste sensiblement la même quand on passe de l'étalon de benzène immergé dans la cuve à faces parallèles, remplie de benzine, au prisme à réflexion totale.

Dans une série d'expériences, toutes conditions restant les mêmes (émulsion, temps de pose, développement), on peut admettre que deux éclairagements égaux produisent des couches d'argent de même opacité. L'éclairement de la plaque

photographique varie proportionnellement à la brillance de la source dont l'image se forme sur elle.

Sur la même plaque photographique, on va faire successivement des poses, soit avec le benzène étalon, soit avec le prisme sur le faisceau primaire.

Dans le premier cas, la brillance ϵ_1 du benzène est égale à REh , R étant le rapport de Lord Rayleigh, E l'éclairement du plan perpendiculaire au faisceau primaire et h la profondeur éclairée. L'éclairement e_1 de la plaque photographique est dans ce cas proportionnel à cette brillance et l'on a :

$$e_1 = KREh$$

K étant une constante de proportionnalité.

Dans le deuxième cas, l'éclairement de la plaque photographique est proportionnel à la brillance ϵ_2 de la source lumineuse (arc au mercure). Cette brillance étant très grande vis-à-vis de celle du liquide, on la réduit dans le rapport r (soit avec des écrans neutres, soit par immersion dans des liquides appropriés). Dans ce cas, l'éclairement e_2 de la plaque photographique est proportionnel à la brillance et l'on a :

$$e_2 = Kr\epsilon_2.$$

La brillance ϵ_2 est liée à l'éclairement E (E étant l'éclairement du plan perpendiculaire au faisceau primaire en A fig. 6) par la relation :

$$E = \epsilon_2 \omega$$

ω est l'angle solide du faisceau primaire au point d'observation où l'éclairement est E (fig. 6).

D'où :

$$e_2 = Kr \frac{E}{\omega}.$$

De ces relations on tire :

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{REh\omega}{rE} = \frac{Rh\omega}{r}$$

$$R = \frac{e_1}{e_2} \times r \times \frac{1}{\omega h}.$$

La détermination de R se ramène donc à la mesure photométrique du rapport $\frac{e_1}{e_2}$, à celle du facteur r et aux mesures géométriques de h et de ω .

Dans le montage, le prisme de Wollaston dédouble le faisceau diffusé en deux images : l'une, donnée par les vibrations verticales I ; l'autre, par les vibrations horizontales i . J'ai comparé les images provenant des vibrations verticales, c'est-à-dire la brillance correspondant à I du benzène à la brillance $\frac{e_2}{2}$ de la source puisque la lumière naturelle est considérée comme formée de vibrations rectangulaires égales et incohérentes.

En tenant compte du facteur de dépolarisation du benzène (0,42) le rapport de Lord Rayleigh sera donné par la relation :

$$R = \frac{1,42}{2} \times \frac{e_1}{e_2} \times r \times \frac{1}{h \cdot \omega} .$$

Je vais indiquer successivement la mesure des différents termes qui figurent dans cette formule.

2. Mesure de h . — Le terme h représente la profondeur du liquide éclairé. Je l'ai déterminée expérimentalement en plaçant, en ce point, normalement au faisceau primaire, un papier photographique entre deux lames de verre, le tout étant immergé dans le benzène de la cuve. On impressionne le papier, une fraction de seconde et on le développe ensuite dans du révélateur dilué. Le faisceau primaire est, dans ce cas, filtré par la quinine et par un verre bleu, de façon à être à l'abri des aberrations chromatiques qui provoqueraient un élargissement de la profondeur éclairée. Le papier est fixé et séché et examiné au comparateur de spectres entre deux lames porte-objet. J'ai vérifié que l'image était homogène et sans bavures. La moyenne des valeurs trouvées est de 0 cm. 426 avec une approximation de 0,5 0/0.

3. **Mesure de ω .** — L'angle solide ω est déterminé expérimentalement sur le montage. Soit s (fig. 6) la surface éclairée limitée par le diaphragme, placé dans le plan P contre la lentille L_4 . Soit P' l'image de P donnée par le dioptré plan constitué par la benzine et la cuve (on peut confondre pour le calcul l'indice du verre et l'indice de la benzine qui sont très voisins). L'angle solide est donné par la relation

$$\omega = \frac{s}{(AE)^2}.$$

On mesure les longueurs AC et AB sur le montage. Les valeurs trouvées sont : AC = 6 cm. 40 et AB = 2 cm. 60 ; par suite BC = 3 cm. 80. La longueur BE est égale à $3,80 \times 1,53 = 5$ cm. 81, 1,53 étant l'indice de la benzine pour l'indigo à la température de l'expérience. L'approximation sur AE est de 0,6 0/0 ; AE = 8 cm. 41.

On détermine la surface en plaçant contre la lentille L_4 une feuille de papier photographique sensible. On développe et on mesure au comparateur le diamètre d du cercle noirci. La valeur de d était égale à 1 cm. 352 avec une approximation de 1 0/0. D'où $s = \frac{3,1416 \times (1,352)^2}{4} = 1$ cm² 435. L'angle ω est donc égal à :

$$\omega = \frac{1,435}{(8,41)^2} = \frac{1,435}{70,73}$$

avec une approximation de 3,2 0/0.

4. **Mesure photométrique du rapport $\frac{e_1}{e_2}$.** — La mesure de $\frac{e_1}{e_2}$ se fait en utilisant la réduction par les nicols. Sur la même plaque photographique :

1° On fait une pose avec l'étalon de benzène, la section principale de l'analyseur étant verticale.

2° On substitue le prisme au tube de benzène et on fait plusieurs poses avec des orientations différentes du nicol analyseur, toujours avec le même temps de pose. Il faut choisir, par tâtonnement, les positions de l'analyseur de

façon que le noircissement dû au benzène soit compris entre ceux des différentes réductions. On opère comme pour les mesures relatives, en utilisant le microphotomètre enregistreur pour faire l'interpolation. Les réductions sont calculées en appliquant aux nicols la relation en $\sin^4\alpha$, α étant l'angle de la section principale de l'analyseur avec le plan horizontal. On rend les mesures plus précises en faisant des réductions symétriques de part et d'autre de la verticale.

5. **Mesure du facteur r .** — La réduction par les nicols serait insuffisante pour ramener la brillance du faisceau réfléchi par le prisme à être égale à celle du faisceau diffusé par le liquide. Il faut donc réduire la brillance de la source lumineuse dans une proportion connue. J'ai utilisé deux types de réduction, soit l'immersion du prisme dans un liquide d'indice voisin, de manière à diminuer le pouvoir réflecteur (les liquides utilisés furent, soit la benzine, soit l'eau), soit l'emploi d'écrans absorbants neutres.

a) *Immersion du prisme dans la benzine.* — J'ai utilisé d'abord la benzine comme liquide d'immersion. On calcule la réduction par réflexion, en appliquant les formules de Fresnel ; la vibration verticale est, dans ce cas, la vibration normale au plan d'incidence. Le coefficient de réduction est donné par la relation $\left[\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \right]^2$, i étant l'angle d'incidence et r l'angle de réfraction.

La mesure de l'indice du prisme est faite au goniomètre pour la radiation indigo de l'arc au mercure. L'indice de l'échantillon de benzine utilisé est déterminé au réfractomètre de Pulfrisch pour différentes températures voisines de celle de l'expérience. Le prisme est soigneusement nettoyé à l'alcool ordinaire, puis à l'alcool absolu. On le met en place, la cuve à faces parallèles étant vide de liquide. On le centre facilement en se guidant sur la trace du faisceau lumineux réfléchi.

On introduit de la benzine dans la cuve à faces parallèles M et on fait les réductions selon la technique habituelle avec des temps de poses identiques et des positions différentes du nicol.

Un thermomètre au $1/10^{\circ}$ de degré permet de noter la température, à l'instant précis de l'expérience. On calcule, par interpolation, l'indice de la benzine à cette température. On connaît l'indice du prisme qui varie peu avec la température, on peut donc calculer la réduction par application de la formule de Fresnel. J'ai vérifié que la lumière parasite, due à la diffusion parasite par le verre et à la diffusion par la benzine d'immersion, est très faible et, par suite, n'entraîne que des causes d'erreurs négligeables.

Les différentes valeurs que j'ai obtenues pour R par cette méthode étaient comprises entre $17,6 \cdot 10^{-6}$ et $19,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}$ pour une longueur d'onde de $4358 \text{ \AA}$ et une température de $24^{\circ}5$. Cette valeur est très différente de celles données par les auteurs précédents et il ne semble donc pas qu'il soit correct d'employer ici les lois de Fresnel. Les formules de réflexion de Fresnel ne peuvent s'appliquer que lorsqu'il y a discontinuité sans aucune couche de passage entre les deux milieux, mais toutes les fois qu'une couche existe à la surface de séparation ces formules sont en défaut (21). C'est le cas, probablement du verre poli depuis longtemps où une couche aqueuse peut se former à sa surface.

J'ai essayé de mettre dans la cuve à faces parallèles du benzène anhydre. La valeur obtenue alors pour R est du même ordre de grandeur, mais encore plus faible. $R = 14,7 \times 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}$.

b) *Ecrans neutres*. — Pour vérifier si les lois de Fresnel pouvaient s'appliquer à la mesure précédente, j'ai, dans une deuxième méthode, effectué la réduction de brillance de la source avec des écrans absorbants neutres.

Le prisme à réflexion totale est placé dans la cuve à faces parallèles M vide de benzine. La surface réfléchissante est au

contact de l'air et est parfaitement propre pour éviter qu'un peu de lumière ne soit diffusée à l'extérieur du prisme et qu'ainsi le pouvoir réflecteur soit diminué.

On affaiblit la brillance de la source lumineuse avec deux écrans constitués par des gélatines absorbantes neutres Wratten (nous désignerons dans la suite ces écrans sous les termes d'écran 1 et d'écran 2). Ces écrans sont placés, sur des porte-écrans, sur le faisceau primaire en D (fig. 5).

La technique de la mesure est la suivante : on détermine d'abord, comme dans le cas du prisme immergé, le rapport $\frac{e_1}{e_2}$; ensuite on mesure l'absorption des écrans.

Sur la même plaque photographique, avec des temps de pose identiques : 1° on fait des poses pour différentes positions du nicol analyseur, le prisme à réflexion totale étant en place et les écrans placés sur le faisceau primaire ; 2° on enlève les écrans neutres et le prisme à réflexion totale et l'on place l'étalon de benzène dans la cuve à faces parallèles M, remplie de benzine ; on fait une pose avec le même temps que dans les opérations précédentes, l'analyseur étant vertical. Le noircissement de la plaque photographique correspondant au benzène doit être compris entre ceux correspondant aux réductions de la source lumineuse. On interpole en utilisant le microphotomètre enregistreur comme précédemment (voir fig. e).

J'ai obtenu dans cette détermination le résultat $\log. \frac{e_1}{e_2} = \overline{2,4508}$.

On détermine le pouvoir absorbant des écrans sur le même montage et dans les mêmes conditions d'utilisation. Tout d'abord, on affaiblit la source lumineuse à l'aide d'un troisième écran neutre que l'on laissera en place pendant toutes les opérations suivantes. On place, comme précédemment, le prisme à réflexion totale dans la cuve vide de benzine.

Sur la même plaque, avec des temps de poses égaux :

1° On fait une pose, avec les écrans neutres 1 et 2 sur le faisceau primaire, la section principale de l'analyseur étant verticale ;

2° On enlève l'écran 1 et on conserve seulement l'écran 2 sur le faisceau primaire, et on fait plusieurs réductions en poses séparées, avec des positions convenables de l'analyseur pour comprendre le noircissement dû à la première opération ;

3° On fait une opération analogue à celle décrite précédemment, mais en enlevant cette fois-ci l'écran 2 et en laissant l'écran 1 sur le faisceau primaire.

On étudie, comme toujours, les clichés au microphotomètre enregistreur et on détermine par interpolation la densité de chacun des deux écrans. L'approximation est de 1 0/0 pour chaque détermination. Dans la mesure, on a trouvé les densités respectives égales pour chacun des deux écrans à 3,341 et 3,912. On a donc pour $\log. r = 5,253$.

Dans cette méthode, il faut tenir compte de ce que le faisceau primaire ne subit pas les mêmes pertes par réflexion suivant que l'on a l'étalon de benzène ou le prisme à réflexion totale. Dans le cas de l'ampoule étalon de benzène, plongeant dans la cuve remplie de benzine, les pertes par réflexion sont négligeables, à cause des indices très voisins de la benzine et du verre. Dans le cas du prisme à réflexion totale, on a quatre pertes par réflexion qui n'existaient pas dans le cas précédent. Ces réflexions se produisent aux passages suivants : face intérieure de la cuve à faces parallèles M-air ; air-face d'entrée du prisme ; face de sortie du prisme-air ; air-face intérieure de la cuve à faces parallèles. Il y a donc quatre réflexions partielles verre-air ; si nous prenons comme indice du verre $n = 1,53$, le facteur de réflexion est donné par $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ devient égal à 0,0437. Le facteur de transmission est égal pour chaque réflexion à 0,9563 et pour l'ensemble des quatre réflexions à 0,835.

Si on remplace, dans la relation qui nous donne le rapport de Lord Rayleigh, les différents termes calculés ci-dessus et, en tenant compte du facteur de transmission 0,835 qui équivaut à une réduction supplémentaire de la brillance de la source lumineuse, on obtient :

$$R = 34,77 \times 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}.$$

Cette valeur correspond à une longueur d'onde de $4\,358 \text{ \AA}$ et une température de 24° centigrades.

Si on ramène à 20° en tenant compte de ce que le coefficient $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ est égal pour le benzène à $+ 0,007 \text{ R}$, on a $R = 33,8 \times 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}$.

L'approximation totale sur la mesure de R est de 6,7 o/o provenant d'une erreur de 3,7 o/o dans la détermination de h et de ω et d'une erreur de 1 o/o dans chacune des trois comparaisons photométriques, donc $R = (33,8 \pm 2,3) 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}$ à 20° et pour $\lambda = 4\,358 \text{ \AA}$.

Nous trouvons ici un nombre très différent de celui donné par la méthode précédente. Il semble donc bien que l'on ne peut pas appliquer les relations de Fresnel, sans doute à cause de la formation d'une couche de passage, probablement constituée par de l'eau entre le verre et le benzène.

Pour contrôler ces deux expériences, qui aboutissaient à des résultats très différents, j'ai opéré d'une troisième façon, en immergeant le prisme dans l'eau.

c) *Immersion du prisme dans l'eau.* — Comme l'intensité de la lumière réfléchie est dans ce cas assez grande, on est obligé d'utiliser en même temps un écran neutre sur le faisceau primaire. J'ai employé l'écran 1 dont la densité est 3,341. On fait donc, dans cette mesure, une réduction à la fois par immersion du prisme dans l'eau et par un écran neutre. Il y a encore lieu de tenir compte des pertes de lumière par réflexion, mais elles sont plus faibles que dans la mesure effectuée précédemment avec les écrans neutres,

puisqu'on a de l'eau en contact du verre au lieu d'avoir de l'air.

En opérant avec des techniques analogues à celles utilisées dans les expériences précédentes, j'ai trouvé $R = 37,3 \times 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}$ à la température de 27° et en ramenant à 20° , $R = 35,3 \times 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}$.

On trouve par cette méthode un nombre identique, aux erreurs d'expérience près, à celui donné par la méthode des écrans neutres. On ne peut donc pas appliquer les lois de Fresnel dans la première méthode où le prisme est immergé dans le benzène; au contraire, les relations de Fresnel se vérifient assez bien dans le cas du prisme immergé dans l'eau.

J'ai donc admis comme résultat celui donné par la méthode des écrans, $R = 34,8 \times 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}$ à 24° C. et pour $\lambda = 4\,358 \text{ \AA.}$

Contrôle expérimental des formules théoriques.

De nombreux auteurs ont cherché à représenter par des formules théoriques l'intensité de la lumière diffusée par les fluides (10) en se basant, soit sur des considérations thermodynamiques, soit sur des considérations moléculaires.

Einstein, le premier, a donné une théorie thermodynamique sans faire intervenir les molécules, mais sa théorie conduit à une polarisation totale de la lumière diffusée latéralement, ce que ne vérifie pas l'expérience. Gans a complété et généralisé la théorie d'Einstein, en l'étendant à un milieu formé d'éléments anisotropes. Il obtient ainsi la relation :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{R_1 T}{N} \cdot \frac{1}{\beta} \left(\frac{d\varepsilon}{dp} \right)^2 \cdot \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho} \quad (1)$$

dans laquelle R est la constante de Lord Rayleigh, p la pression du fluide, β son coefficient de compressibilité isotherme,

T sa température absolue, ε la constante diélectrique, R_1 la constante des gaz parfaits rapportée à la molécule gramme, N le nombre d'Avogadro, λ la longueur d'onde dans le vide et ρ le facteur de dépolarisation. En admettant avec Einstein et Gans la relation :

$$d\varepsilon = (\varepsilon - 1) \frac{\varepsilon + 2}{3} \cdot \frac{dp}{p} \quad (2)$$

la formule précédente devient :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{R_1 T}{N} \cdot \beta (\mu^2 - 1)^2 \left(\frac{\mu^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho} \quad (3)$$

dans laquelle μ est l'indice du liquide pour une longueur d'onde λ . Mais Rocard a fait remarquer que, si la relation (2) s'applique à une grande masse en équilibre, elle ne convient pas à un petit élément de volume dont les propriétés sont soumises à des fluctuations de toutes sortes. Il faut écrire dans ce cas :

$$d\varepsilon = (\varepsilon - 1) \frac{dp}{p} \quad (4)$$

et l'on aboutit, soit par les théories moléculaires comme celle de Ramanathan, soit par les théories thermodynamiques, à la formule dite de Vessot-King :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{R_1 T}{N} \cdot \beta (\mu^2 - 1)^2 \cdot \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho} \quad (5)$$

dans laquelle Rocard a introduit le coefficient de compressibilité isotherme β , au lieu d'y introduire le coefficient de compressibilité adiabatique comme l'avait fait par erreur King.

Somme toute, ces formules ne diffèrent entre elles que par la façon d'évaluer $\left(\frac{d\varepsilon}{dp} \right)^2$. Il semble que ce soit là le point délicat : en particulier, les mesures expérimentales directes de $\frac{d\varepsilon}{dp}$ ne semblent pas non plus convenir aux volu-

mes élémentaires qu'envisagent les théories de la diffusion moléculaire de la lumière. Cabannes (10) a repris la discussion des formules théoriques et la relation de Vessot-King en $(\mu^2 - 1)$ lui semble jusqu'ici la plus correcte.

Turner (53) a étudié récemment expérimentalement les variations de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la longueur d'onde. Il a cherché quelle était la valeur expérimentale du facteur $f(\lambda)$ dans la relation :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{R_1 T \beta}{N} \cdot f(\lambda) \cdot \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho} . \quad (6)$$

Ce facteur $f(\lambda)$ était représenté par $(\mu^2 - 1)^2$ dans les formules genre Vessot-King et par $(\mu^2 - 1)^2 \left(\frac{\mu^2 + 2}{3} \right)^2$ dans les formules genre Einstein-Gans-Ramanathan. L'expérience donne tout autre chose. Les mesures de Turner sur le benzène liquide ont montré que le facteur $f(\lambda)$ s'éloigne assez de l'expression théorique en $(\mu^2 - 1)^2$. L'expérience a montré une diffusion plus intense pour les faibles longueurs d'onde que ne l'indique la relation en $(\mu^2 - 1)^2$. Pour les longueurs d'onde inférieures à 5 500 Å, la courbe expérimentale du benzène varierait plutôt suivant une formule de la forme $f(\lambda) = \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2}$ ou $\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$, où la fréquence ω_0 correspondrait à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1\,800 \text{ Å}$ et la fréquence ω à la longueur d'onde λ de la lumière incidente. Cela revient en somme à ne pas introduire la même fréquence d'absorption dans la formule de la dispersion et dans celle de la diffusion, chose assez difficile à comprendre théoriquement. Pour ma part, je vais comparer la valeur que j'ai obtenue avec celles déjà données par les auteurs antérieurs, et voir avec quelle formule théorique les résultats expérimentaux semblent le mieux s'accorder.

Voici résumés les résultats des différentes mesures absolues :

Auteurs	Martin et Lehrman	Raman et Rao	Cabannes et Daure	Peyrot
Liquide utilisé	Ether	Eau	Benzène	Benzène
Longueur d'onde	4 358 Å	4 358 Å	5 440 Å	4 358 Å
Température	20° environ	32°	15°	24°
Valeur de R cm ⁻¹ .	$9,2 \times 10^{-6}$	$3,08 \times 10^{-6}$	$10,7 \times 10^{-6}$	$34,8 \times 10^{-6}$

Pour comparer ces différentes mesures, je calculerai, à partir de chaque résultat, quelle serait l'intensité diffusée par le benzène à 20° pour la longueur d'onde 4 358 Å.

En tenant compte de l'intensité relative dans le benzène et dans l'éther, qui est de 3,57, la mesure de Martin et Lehrman donnerait pour le benzène la valeur :

$$R = 9,2 \times 3,57 \times 10^{-6} = 32,8 \times 10^{-6}.$$

Si on ramène à 20° la mesure de Raman en tenant compte du coefficient de température, on a $\frac{\Delta R}{\Delta t} = 0,002 R$.

$$R(\text{eau}) = 3,01 \times 10^{-6} \text{ à } 20^\circ.$$

Pour passer au benzène, il faut diviser ce nombre par 0,0546 qui est l'intensité relative de l'eau au benzène, et on a :

$$R(\text{benzène}) = 3,01 \times \frac{1}{0,0546} \times 10^{-6} = 55,1 \times 10^{-6}.$$

Les résultats de Turner permettent de passer, pour la mesure de Cabannes et de Daure, de la longueur d'onde de 5 440 Å à 4 358 Å ; on ne peut pas en effet utiliser les formules théoriques qui s'écartent fortement de l'expérience ; lorsqu'on passe de la longueur d'onde de 5 440 Å à 4 358 Å, les résultats expérimentaux sont supérieurs de 25 o/o environ à ce que donnerait la relation en $(\mu^2 - 1)^2$. Donc en tenant compte des résultats de Turner et du coefficient de température $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ qui est égal pour le benzène à 0,007 R, le nombre

de Cabannes et de Daure deviendrait pour la longueur d'onde $4\,358\text{ \AA}$ et à la température de 20° :

$$R = 35,6 \times 10^{-6}.$$

En ramenant la mesure que j'ai faite à 20° , j'ai :

$$R = 33,8 \times 10^{-6}.$$

On peut donc résumer les valeurs calculées à partir des mesures des différents auteurs, et correspondant au benzène liquide à 20° et pour la radiation $4\,358\text{ \AA}$, dans le tableau suivant :

Martin et Lehrman.	$32,8 \times 10^{-6}$
Raman et Rao	$55,1 \times 10^{-6}$
Cabannes et Daure.	$35,6 \times 10^{-6}$
Peyrot	$33,8 \times 10^{-6}$

On voit que les mesures de Martin et Lehrman, de Cabannes et Daure et la mienne sont assez voisines et concordantes, aux erreurs expérimentales près. La mesure de Raman est très élevée et erronée par excès, comme l'a déjà signalé Cabannes ; il semble que cette erreur soit, en particulier, due à ce que Raman utilisait, pour la purification de l'eau, un long repos préalable dans le récipient où il effectuait la mesure ; dans ces conditions il se forme des particules diffusantes de silice colloïdale qui produisent une augmentation de l'intensité.

La formule (3) en $(\mu^2 - 1)^2 \left(\frac{\mu^2 + 2}{3} \right)^2$ et la formule (5) en $(\mu^2 - 1)^2$ permettent de calculer pour chaque liquide, les valeurs théoriques de R, connaissant les différentes constantes physiques qui rentrent dans la formule. J'ai effectué ce calcul pour les liquides dont le coefficient de compressibilité isotherme β était connu ⁽¹⁾. La valeur expérimentale de R

(1) Les valeurs de β ont été prises dans les « Tables annuelles de constantes ».

pour chaque liquide a été calculée à partir de la mesure absolue R (benzène) $= 33,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ($t = 20^\circ$; $\lambda = 4358 \text{ Å}$) et en tenant compte des intensités relatives déterminées dans la deuxième partie de ce travail.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau III, où je donne pour chaque liquide les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir des deux formules théoriques.

TABLEAU III

	$R \times 10^6$ expéri- mental	$R \times 10^6$ théorique calculé par les relations		$N \times 10^{-23}$
		de Vessot- King	de Gans	
Eau	1,84	1,92	3,07	6,32
Hexane	10,0	8,03	13,65	[4,86]
Alcool méthylque	4,93	4,56	7,20	5,60
Alcool éthylique	6,01	5,25	8,74	5,29
Alcool propylique	6,08	5,43	9,37	5,47
Alcool isopropylique	5,67	5,56	9,49	5,94
Alcool butylique <i>n</i>	6,45	5,64	9,91	5,29
Alcool isobutylique	6,15	5,90	10,3	5,81
Alcool isoamylique	7,23	5,93	10,5	[4,96]
Alcool allylique	9,26	9,58	17,3	6,24
Propanone	7,94	7,32	12,2	5,58
Paraldéhyde	6,76	6,77	12,0	6,07
Oxyde d'éthyle	9,46	8,58	14,1	5,49
Acide acétique	10,2	10,2	17,2	6,06
Acétate d'éthyle	8,68	7,13	12,1	[4,97]
Benzène	33,8	25,1	51,9	
Toluène	37,8	28,0	57,5	
<i>m</i> Xylène	43,9	29,5	60,7	

On voit tout de suite que la relation en $(\mu^2 - 1)^2 \left(\frac{\mu^2 + 2}{3} \right)^2$ donne des résultats bien supérieurs à ceux trouvés expérimentalement et est à rejeter.

On constate que les corps aromatiques diffusent plus de lumière que ne le prévoit la formule en $(\mu^2 - 1)^2$, tandis

que, pour les autres liquides, les valeurs expérimentales sont assez voisines de celles prévues par cette formule.

Pour ces derniers corps, on peut donc admettre la formule de Vessot-King et déterminer à partir de ces valeurs expérimentales le nombre d'Avogadro N . Les valeurs de N ainsi calculées figurent dans le tableau III; on voit que pour presque tous les liquides N est erroné par défaut. La moyenne dans laquelle je n'ai pas fait intervenir les nombres entre crochets donne $N = 5,76 \times 10^{23}$, ce qui fait une erreur par défaut de $1/20$ par rapport à la valeur de Millikan $6,06 \times 10^{23}$. Or, la précision de la mesure photométrique que j'ai effectuée est de $1/15$ environ et d'autre part les différents auteurs donnent des valeurs parfois assez discordantes pour β . Il semble donc que l'on puisse admettre l'accord entre la valeur admise pour N et celle calculée à partir des mesures photométriques et de la formule de Vessot-King comme satisfaisant.

Les corps de la série aromatique diffusent plus de lumière que n'en indique la relation de Vessot-King. Turner avait déjà récemment montré que cette formule ne traduisait pas la variation de l'intensité de la lumière diffusée par le benzène liquide en fonction de la longueur d'onde. Turner expliquait ce phénomène en faisant intervenir la fréquence d'absorption du benzène correspondant à la longueur d'onde de $1800 \text{ \AA}$; au contraire, Mueller (39), dans une théorie sur les propriétés optiques des liquides considérait ces écarts à la formule de Vessot-King comme étant dus à des groupements quasi-cristallins des molécules.

On trouve, en tenant compte des résultats expérimentaux de Turner que la mesure absolue $R(\text{benzène}) = 33,8 \times 10^{-6}$ pour $4358 \text{ \AA}$ devient $R(\text{benzène}) = 10,4 \times 10^{-6}$ pour $5440 \text{ \AA}$. La valeur théorique calculée pour la longueur d'onde $5440 \text{ \AA}$ par la formule de King est $9,6 \times 10^{-6}$. Si on tire N de $R = 10,4 \times 10^{-6}$, on trouve $N = 5,6 \times 10^{23}$ valeur voisine de la moyenne calculée à partir des corps de la série grasse.

Il semble donc que la formule de Vessot-King s'applique aux liquides aromatiques, à condition d'éclairer le liquide par des radiations de fréquence assez faible. Le point important qui reste à étudier et dont nous nous faisons un devoir de recommander l'étude, c'est la variation de R en fonction de la longueur d'onde pour un grand nombre de liquides.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

J'ai étudié la diffusion moléculaire de la lumière non changée de longueur d'onde (effet Rayleigh) dans une quarantaine de liquides.

La première partie de ce travail est consacrée à la mesure correcte du facteur de dépolarisation de la lumière diffusée. Je décris un montage permettant de faire des mesures photographiques de la dépolarisation pour la longueur d'onde de 4 358 Å. J'indique les précautions à prendre pour éviter les principales causes d'erreur : les poussières, l'effet Raman et surtout la fluorescence. La fluorescence, si elle est due à une impureté dissoute, peut être éliminée par la distillation dans le vide sans ébullition ; cependant pour certains liquides, la fluorescence subsiste toujours et semble être une propriété moléculaire. Dans ce cas, il faut éliminer la fluorescence par un jeu d'écrans convenables disposés sur le faisceau excitateur et sur le faisceau diffusé.

Les liquides que j'ai examinés sont, à l'exception de l'eau, des corps de la chimie organique, soit de série acyclique, soit de la série alicyclique et soit de la série cyclique. Certains liquides avaient déjà été étudiés par des auteurs antérieurs, mais les résultats étaient souvent incertains.

Les facteurs de dépolarisation permettent d'estimer qualitativement l'anisotropie optique des molécules. Voici les principales remarques que j'ai pu faire sur les liquides étudiés.

D'une façon générale, les corps à noyau aromatique se mettent à part par une très forte anisotropie due à la présence des trois doubles liaisons. L'ortho et le méta xylène

ont des dépolarisations voisines, le para xylène a un facteur de dépolarisation plus élevé que les isomères ortho et méta.

En considérant les carbures d'hydrogène suivants : cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène (1-3), et benzène, on constate que le facteur de dépolarisation très faible pour le cyclohexane augmente avec le nombre de doubles liaisons.

Les facteurs de dépolarisation des alcools à chaîne droite de la série acyclique vont en croissant régulièrement au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente. L'anisotropie diminue pour les isomères, d'autant plus que la chaîne est plus ramifiée.

La dépolarisation augmente de façon importante avec la double liaison de l'alcool allylique et devient énorme avec l'alcool benzylique où se fait sentir l'influence du noyau aromatique.

Les facteurs de dépolarisation augmentent quand on passe de l'alcool à l'aldéhyde et de l'alcool à la cétone correspondants.

Les acides gras ont des facteurs de dépolarisation assez élevés ; l'acide formique se met à part par une très grande anisotropie. Si on examine les acides gras normaux à partir de l'acide acétique, on constate une oscillation dans les valeurs du facteur de dépolarisation, à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente. Là, encore, on constate que les isomères à chaîne ramifiée ont une dépolarisation plus faible que les isomères à chaîne droite.

Les esthers ont des dépolarisations comprises entre celles de l'alcool et de l'acide correspondant.

La deuxième partie de ce travail étudie l'intensité relative de la lumière diffusée par les liquides.

Je décris une méthode nouvelle de mesure de l'intensité relative de la lumière diffusée. J'utilise le même montage que pour la mesure de la dépolarisation avec de très légères modifications. Les mesures sont faites par photographie

pour la radiation $4\,358\text{ \AA}$ et les clichés sont étudiés au microphotomètre enregistreur. Les intensités sont relatives au benzène liquide que j'ai choisi comme étalon de comparaison.

Les principales remarques que j'ai pu faire sur l'ensemble des intensités sont les suivantes. Les doubles liaisons provoquent une augmentation de la lumière diffusée. L'intensité croît du benzène au toluène et aux xylènes; pour ceux-ci, les isomères ortho et méta ont des valeurs voisines, le para se différencie par une intensité plus grande.

L'intensité de la lumière diffusée est relativement faible pour les alcools, elle croît régulièrement pour les alcools à chaîne droite avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

L'intensité augmente des alcools aux aldéhydes et aux cétones correspondants; cet accroissement continue encore quand on passe de l'aldéhyde à l'acide.

Les intensités des esthers sont comprises entre celles de l'alcool et de l'acide.

De façon générale, on peut remarquer que les corps à noyau aromatique se différencient nettement par une diffusion plus intense.

Le cyclohexadiène (1-3) et le cyclohexène ont des intensités intermédiaires entre la série aromatique et la série acyclique.

L'eau occupe une place tout à fait à part par la faible intensité lumineuse qu'elle diffuse.

La troisième partie est consacrée à la mesure absolue de l'intensité de la lumière diffusée par le benzène liquide et au contrôle expérimental des formules théoriques qui donnent l'intensité de la lumière diffusée.

La mesure absolue a été effectuée sur le montage où j'avais déjà mesuré les facteurs de dépolarisation et les intensités relatives, en lui faisant subir quelques petites

modifications. J'ai comparé la brillance de la lumière diffusée par le benzène à celle d'un prisme à réflexion totale en verre éclairé dans des conditions identiques. On réduisait la brillance la plus intense par un système de trois polariseurs et par des écrans absorbants neutres, dont la densité était déterminée au préalable dans les mêmes conditions d'utilisation. Les mesures se faisaient par photographie pour la radiation $4358 \text{ \AA}$ et les clichés étaient étudiés au microphotomètre enregistreur. J'ai ainsi obtenu dans cette mesure la valeur $R(\text{benzène}) = 34,8 \times 10^{-6} \text{ cm.}^{-1}$ à 24° C.

J'ai calculé pour une vingtaine de liquides les intensités prévues par les formules théoriques et je les ai comparées aux valeurs expérimentales. La formule de Vessot-King

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{R_1 T \beta}{N} \cdot (\mu^2 - 1)^2 \cdot \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho}$$

paraît représenter assez bien la diffusion de la lumière visible pour les liquides acycliques que j'ai étudiés; pour les liquides aromatiques la diffusion croît plus vite avec la fréquence excitatrice que ne l'indique cette formule. J'ai calculé à partir des valeurs expérimentales des liquides acycliques le nombre d'Avogadro en le tirant de la relation de Vessot-King; la moyenne des valeurs obtenues est $(5,8 \mp 0,4) \times 10^{23}$, en assez bon accord avec la valeur de Millikan.

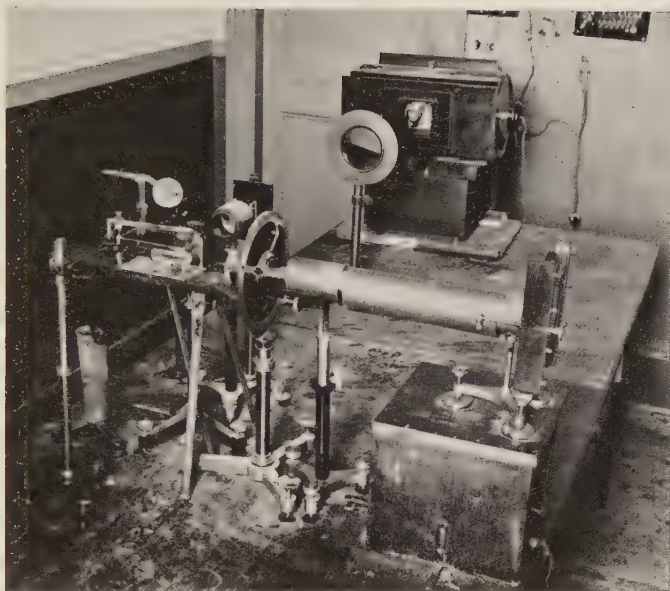


Fig. a. — Montage utilisé au cours des recherches sur la diffusion Rayleigh dans les liquides.

On a enlevé les cartons noirs pour rendre visibles les différentes parties du montage. On remarque, au premier plan, le faisceau secondaire avec l'appareil photographique, le cadran gradué, la cuve à faces parallèles à l'intérieur de laquelle est disposé le tube contenant le liquide à étudier. Sur le faisceau primaire on aperçoit les lentilles et au dernier plan l'arc au mercure.



Fig. b. — Spectre de l'aldéhyde acétique.

On remarque le fond de fluorescence dépolarisé sur lequel se détachent les raies Raman.



Fig. c. — Mesure de l'intensité relative de l'éther au benzène.

L'image centrale correspond à l'intensité I de l'éther (l'image correspondant à i n'apparaît pas car la section principale de l'analyseur est verticale). Le benzène pour des positions différentes de l'analyseur donne deux images correspondant l'une à I_0 et l'autre à i_0 (la moins intense); on a fait de part et d'autre de l'éther les réductions $r_1 I_0$, $r_2 I_0$ et $r_3 I_0$.

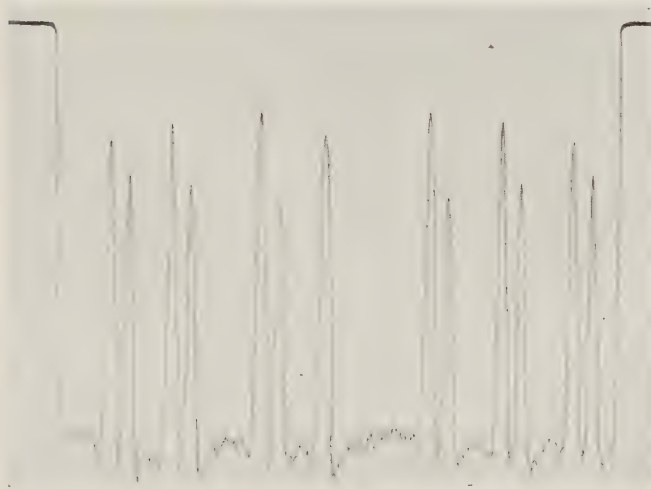


Fig. d. — Enregistrement du cliché représenté figure c.



Fig. e. — Mesure absolue de l'intensité diffusée par le benzène liquide : comparaison de la brillance diffusée par le benzène à celle réfléchi par le prisme.

On a à gauche trois poses identiques pour le benzène (la section principale de l'analyseur est verticale); à droite des réductions de la lumière réfléchi par le prisme (on a deux images pour chaque pose, la plus intense correspond à la vibration horizontale).

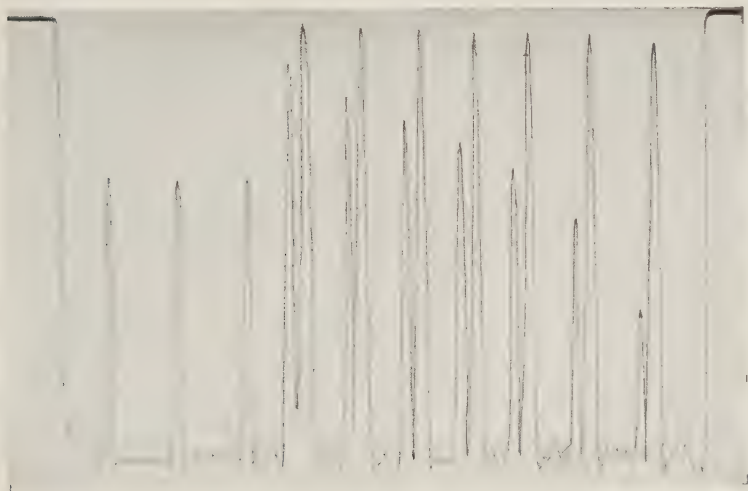


Fig. f. — Enregistrement du cliché représenté figure e.

BIBLIOGRAPHIE

1. ANANTHAKRISHNAN (R.). — Photoelectric photometry of light scattering in Fluids. *Proc. Indian Acad. Sc.*, **4** (1934), 201.
2. BRUHAT (G.). — Traité de polarimétrie. *Revue d'optique théorique et instrumentale*.
3. BUISSON et FABRY. — Les lois de noircissement des plaques photographiques. *Rev. Opt.*, **3** (1924), 1.
4. CABANNES (J.). — Sur la diffusion de la lumière par l'air. *C. R.*, **160** (1915), 62.
5. CABANNES (J.). — Recherches expérimentales sur la diffusion de la lumière par les gaz transparents. *Ann. de Phys.*, **15** (1921), 5.
6. CABANNES (J.). — Considérations théoriques sur la diffusion de la lumière par les liquides transparents. *Journ. de Phys.*, **3** (1922), 429.
7. CABANNES (J.) et GRANIER (J.). — Dépolarisation de la lumière diffusée par quelques substances organiques. *C. R.*, **182** (1926), 885.
8. CABANNES (J.). — La diffusion de la lumière dans les liquides. Contrôle expérimental des formules théoriques. *Journ. de Phys.*, **8** (1927), 321.
9. CABANNES (J.) et DAURE (P.). — Mesure absolue de la lumière diffusée par le benzène à l'état liquide. *C. R.*, **184** (1927), 520.
10. CABANNES (J.). — *La diffusion moléculaire de la lumière*. Presses universitaires de France, Paris (1929).
11. CABANNES (J.). — *Anisotropie des molécules*. Hermann, Paris, (1930).
12. CABANNES (J.) et de RIOLS (J.). — Sur le spectre Raman de l'eau. *C. R.*, **198** (1934), 30.
13. CABANNES (J.) et ROUSSET (A.). — Recherches expérimentales sur la dépolarisation des raies Raman dans les spectres de diffusion des liquides. *Ann. de Phys.*, **19** (1933), 229.
14. CABANNES (J.) et ROUSSET (A.). — Mesure du facteur de dépolarisation des raies Raman dans les gaz : azote, oxygène, gaz carbonique. *C. R.*, **202** (1936), 1825.
15. CANALS (E.), CAUQUIL (G.) et PEYROT (P.). — La diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides. *C. R.*, **198** (1934), 471.

16. CANALS (E.), PEYROT (P.) et NOEL (R.). — Fluorescence de quelques corps purs. *C. R.*, **201** (1935), 208 ; *C. R.*, **201** (1935), 1488.
17. CANALS (E.) et PEYROT (P.). — Fluorescence de quelques corps purs. *C. R.*, **203** (1936), 998.
18. CANALS (E.) et PEYROT (P.). — Sur la fluorescence des corps purs. *Bull. Soc. Chim.*, **2** (1935), 1098.
19. DAURE (P.). — Détermination du nombre d'Avogadro au moyen de la lumière diffusée par le chlorure d'éthyle. *C. R.*, **180** (1925), 2032.
20. DAURE (P.). — Contribution expérimentale à l'effet Raman. *Thèse Paris*, (1929).
21. FABRY (C.). — Introduction générale à la photométrie. Ed. *Revue d'optique*. Paris (1929).
22. GANESAN (A. S.). — Oblique Scattering of Light in gases and Liquids. *Phys. Rev.*, **23** (1924), 63.
23. GANS (R.). — Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten. *Zeitsch. f. Phys.*, **17** (1923), 353.
24. GANS (R.). — Molekulare Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten. *Zeitsch. f. Phys.*, **30** (1924), 321.
25. GANS (R.). — Einfluss der Beleuchtungsapertur auf den Depolarisationsgrad des Tyndall-Lichts. *Phys. Zeitsch.*, **28** (1927), 661.
26. GANS (R.) et STUARD (H. A.). — Molekulare Lichtzerstreuung and binären Gemischen. *Zeitsch. f. Phys.*, **86** (1933), 765.
27. JAUSSEMAN (C.). — Recherches sur l'évolution de l'image latente photographique. *Ann. Phys.*, **5** (1936), 335.
28. KRISHNAN (K. S.). — On the molecular Scattering of Light in Liquids. *Phil. Mag.*, **1** (1925), 697.
29. KRISHNAN (R. S.). — Dispersion of depolarisation of Rayleigh Scattering. *Proc. Ind. Acad. Sc.*, **3** (1936), 566.
30. KUTHY (A. de). — Sur un nouveau phénomène d'oscillation dans la série des acides gras saturés. *Journ. Chim. Phys.*, **32** (1935), 406.
31. MARTIN (W. H.). — The Tyndall Effect in Liquids. *Trans. Roy. Soc. Canada*, **7** (1913), 219.
32. MARTIN (W. H.). — The Scattering Light by dust free Liquids. *Journ. Phys. Chem.*, **24** (1920), 478.
33. MARTIN (W. H.). — The relation between Light-Absorption and Light-Scattering for Liquids. *Journ. Phys. Chem.*, **26** (1922), 471.
34. MARTIN (W. H.) et LEHRMAN (S.). — The Scattering of Light by dust-free Liquids. *Journ. Phys. Chem.*, **26** (1922), 75.
35. MARTIN (W. H.). — The Scattering of Light by Liquids : Effect of Direction on Polarisation and Intensity. *Trans. Roy. Soc. Canada*, **17** (1923), 151.

36. MARTIN (W. H.) and LEHRMAN (S.). — The Scattering of Light by dust-free Liquids : change with Temperature. *Journ. Phys. Chem.*, **27** (1923), 558.
37. MARTIN (W. H.). — The relation between Depolarisation of the Scattered Light and the Kerr Effect in Liquids. *Journ. Phys. Chem.*, **28** (1924), 1284.
38. MITRA (S. M.). — Untersuchungen über die Polarisation von Streustrahlung. Theil I : Rayleigh-Strahlung. *Zeitsch. f. Phys.*, **96** (1935), 29.
39. MUELLER (H.). — The Optical Properties of Nonpolar Liquids. *Phys. Rev.*, **50** (1936), 547.
40. PADMANABHAN (R.). — Fluorescence in cyclohexane. *Proc. Ind. Acad. of Sc.*, **2** (1935), 209.
41. PARTHASARATHY (S.). — Studies in Light by Binary Liquid Mixtures. *Ind. Journ. of Phys.*, **8** (1934), 275.
42. PEYROT (P.). — Le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par les liquides. *Thèse Pharm. Sup. Montpellier*, (1934).
- 42 bis. PEYROT (P.). — Mesure absolue de la lumière diffusée par le benzène liquide. *C. R.*, **203** (1936), 1512.
43. RAMAN (C. V.) and RAO (S.). — On the molecular scattering and extinction of Light in Liquids and the Determination of the Avogadro Constant. *Phil. Mag.*, **45** (1923), 625.
44. RAMANATHAN (K. R.) — The molecular Scattering of Light in Benzene vapor and Liquid. *Phys. Rev.*, **21** (1923), 564.
45. RAO (R.). — Determination and Discussion of Light Scattering Data for 10 gases and 63 vapours of organic compounds. *Ind. Journ. of Phys.*, **2** (1927), 61.
46. RAGANDANADHAN (S. P.). — Molecular Rotation in Liquids as Revealed by the Raman Effect. *Ind. Journ. of Phys.*, **7** (1932), 353.
47. RAO (V. A.). — Intensité et polarisation de la diffusion Raman dans les liquides. *Zeitsch. f. Phys.*, **97** (1935), 154. Analyse dans *Bull. Soc. Chim. Docum.*, C. P. (1936), 84.
48. RAYLEIGH LORD. — On the transmission of Light through an Atmosphere containing small Particles in Suspension and on Origin of the blue of Sky. *Phil. Mag.*, **47** (1899), 375.
49. ROCARD (Y.). — Sur la diffusion de la lumière par les fluides. *C. R.*, **179** (1925), 52 et *C. R.*, **180** (1925), 212.
50. ROCARD (Y.). — Théorie de la diffusion de la lumière par les fluides. *Thèse Paris*, 1928.
51. ROUSSET (A.). — Contribution à l'étude de la diffusion moléculaire de la lumière effet Cabannes-Daure, opalescence critique des mélanges binaires. *Ann. de Phys.*, **5** (1936), 5.

52. SWEITZER (C. V.). — Light Scattering of aqueous salt Solutions. *Journ. of Phys. Chem.*, **31** (1927), 1150.
 53. TURNER (A. F.). — *Visuelle Helligkeitsmessungen der Rayleigh-Streuung des Benzols in Abhängigkeit von der Wellenlänge*. In. Dissertation. Universität zu Berlin, 1935.
 54. VENKASTEVARAN (S.). — The molecular Scattering of Light in n. Pentane. *Trans. Chem. Soc.*, **121** (1922), 2655.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I
Phénomènes généraux	I
But de ce travail	3

PREMIÈRE PARTIE

Facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par les liquides.

Purification des liquides	6
Mesure nouvelle du facteur de dépolarisation	9
1. Principe	9
2. Montage	11
3. Marche d'une expérience	15
4. Précision de la mesure	17
5. Correction de convergence	17
6. Causes d'erreurs	20
7. Résultats	26

DEUXIEME PARTIE

Intensité relative de la lumière diffusée par les liquides.

Recherches et dispositifs expérimentaux antérieurs	35
Mesure relative nouvelle de l'intensité diffusée	37
1. Principe	37
2. Montage	38
3. Marche d'une expérience	39
4. Précision de la mesure	41
5. Longueur d'onde et température des mesures	42
6. Résultats	42

TROISIÈME PARTIE

Mesure absolue de la lumière diffusée
par le benzène liquide.

Contrôle expérimental des formules théoriques.

Mesures antérieures	49
Mesure absolue nouvelle de l'intensité de la lumière dif-	
fusée par le benzène liquide	51
1. Principe	51
2. Mesure de h	54
3. Mesure de ω	55
4. Mesure photométrique du rapport $\frac{e_1}{e_2}$	55
5. Mesure du facteur r	56
a) Immersion dans la benzine	56
b) Écrans neutres	57
c) Immersion dans l'eau	60
Contrôle expérimental des formules théoriques.	61
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	69
BIBLIOGRAPHIE	73

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Recherches récentes sur les zéolites

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 25 novembre 1936,

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Montpellier,

MARCEL GODECHOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 26 novembre 1936,

Le Recteur,

TAILLIART.

